



Titre: Stabilité environnementale des couches minces hybrides
Title: organiques/inorganiques sur substrats de plastique

Auteur: Martin Caron
Author:

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Caron, M. (2016). Stabilité environnementale des couches minces hybrides
Citation: organiques/inorganiques sur substrats de plastique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2252/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2252/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapieha
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

STABILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES COUCHES MINCES HYBRIDES
ORGANIQUES/INORGANIQUES SUR SUBSTRATS DE PLASTIQUE

MARTIN CARON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

STABILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES COUCHES MINCES HYBRIDES
ORGANIQUES/INORGANIQUES SUR SUBSTRATS DE PLASTIQUE

présenté par : CARON Martin

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doctorat, membre et codirectrice de recherche

M. YELON Arthur, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mes directeurs de recherche, Ludvik Martinu et Jolanta Ewa Klemberg-Sapieha, de m'avoir présenté l'opportunité de travailler dans le LaRFIS en m'offrant un stage à temps partiel durant ma dernière année de baccalauréat, puis en me permettant de faire une maîtrise sous leur supervision.

Bien sûr, puisque le laboratoire compte beaucoup de chercheurs, la supervision plus directe de mon projet relevait plus d'Oleg Zabeida, associé de recherche, qui m'a beaucoup aidé et orienté et avec qui j'ai eu bon nombre de discussions. J'aimerais également remercier Richard Vernhes, une ressource hors pair en caractérisation optique, pour m'avoir formé sur les instruments de mesure que j'ai le plus utilisés lors de mon projet. Pour ce qui est de la caractérisation mécanique, je dois mes résultats de nanoindentation à un bon nombre de personnes, dont Thomas Schmitt, Thomas Poirié, Jincheng Qian, Fabrice Pougoum et Jacques Lengaigne.

Aussi, tous mes collègues du laboratoire qui ont contribué à rendre l'expérience d'autant plus agréable, plus particulièrement à Bill Baloukas, Simon Loquai, Thomas Poirié et Jacques Lengaigne qui m'ont aidé dans la correction de ce mémoire, Michael Laberge pour son expertise en simulations par éléments finis, ainsi que William Trottier-Lapointe qui est passé du côté obscur en devenant notre correspondant principal chez Essilor International et qui s'est beaucoup démené pour faire avancer les procédures reliées au dépôt du brevet. Il ne faut pas non plus oublier nos autres collaborateurs en recherche et développement chez Essilor, soit Karin Scherer, Bruce Faure, Sébastien Chiarotto, Francisco de Ayguavives et Ilya Bolshakov.

De plus, il ne faut surtout pas oublier le travail de nos techniciens, Francis Turcot et Sébastien Chénard, sans lesquels les appareils tomberaient en panne un à un et le laboratoire sombrerait dans le chaos...

Et finalement j'aimerais remercier mes parents, mon frère et ma soeur, et ma compagne de vie, Julie Robitaille, qui m'ont soutenu durant mes années d'études et qui ont grandement influencé mon développement et mes choix de vie.

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur l'étude de la stabilité environnementale des revêtements optiques sur des substrats de plastiques, plus particulièrement pour des filtres antireflets dans le contexte d'application ophtalmiques. Ces résultats pourraient également servir pour toute autre application sur plastiques demandant des diélectriques à bas ($n \approx 1.5$) et à hauts indices ($n \approx 2$). Puisque les matériaux diélectriques classiques, tels que le SiO_2 ou le ZrO_2 sont fragiles, le but ici est de les rendre plus élastiques et résilients aux déformations mécaniques en insérant des liaisons organiques.

Les matériaux hybrides organiques/inorganiques à base de silice et de zircone ont été synthétisés par la méthode du dépôt chimique en phase vapeur assisté par faisceau d'ions d'oxygène et d'un précurseur organosilicié. Ces matériaux ont été déposés sous forme de couche simple afin de bien caractériser leurs propriétés individuellement. Dans un second temps, des empilements antireflets ont été conçus à partir de diverses combinaisons de ces matériaux. Les couches simples ainsi que les empilements ont tous été sujets à des tests de stabilité environnementale, soient à une échelle de température afin de déterminer le seuil de fissuration ; à un environnement chaud et saturé en humidité ; à une exposition prolongée à des radiations ultraviolettes représentatives de celles reçues du soleil ; et finalement à l'immersion dans une solution chaude et saline. Lors de ces tests, les couches hybrides ont démontré une durabilité supérieure lorsque comparées aux couches inorganiques, ayant des températures de fissuration en milieu sec supérieures à la température de transition vitreuse du substrat de CR-39 (120 °C), et supérieures à 80°C en milieu humide. De plus, leur propriété optiques sont demeurées stables suite à 200 heures d'irradiations ultraviolettes montrant que la stabilité des liaisons organiques.

Les désavantages de la méthode hybride résident dans l'uniformité du procédé, laquelle demanderait un meilleur contrôle de la distribution du précurseur dans l'enceinte ainsi que du bombardement ionique.

ABSTRACT

This Master's thesis concerns the environmental stability of dielectric coatings for plastic optics. Since classic high-index ($n \approx 2$) and low-index ($n \approx 1.5$) inorganic dielectrics are brittle, the goal here was to obtain more resilient and durable materials. In our case, this was done by obtaining hybrid organic/inorganic coatings which, in some way, exhibit mechanical properties which are more similar to those of plastic substrates.

These hybrid materials were deposited using ion beam assisted chemical vapour deposition using oxygen ions with an organosilicon precursor. The deposited materials are based on SiO_2 and ZrO_2 for the low and high indices, respectively. The deposited layers were then subject to thorough optical and mechanical characterization before enduring environmental tests. Antireflective stacks made from a combination of those materials were also conceived and tested. The environmental tests consisted of temperature variation up to the cracking point in dry and humid environments; prolonged exposure to UV radiation; and immersion in warm saline solution. During those tests, the hybrid materials exhibited superior durability when compared to their inorganic counterparts. Namely, their cracking temperature was increased to values greater than the glass transition temperature of the CR-39 substrate (of 120°C) and their damp heat cracking temperature was superior to 80°C , meanwhile the inorganic samples failed at lower temperatures. The hybrids have also shown no sign of significant variations after 200 hours of UV irradiation, demonstrating the stability of their organic bonds.

The weak point of the hybrid approach resides in the uniformity of the deposition process, which will require better control on the precursor and the ion current density distribution in the chamber.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Définitions et concepts de base	1
1.2 Éléments de la problématique	3
1.3 Objectifs de recherche	5
1.4 Plan du mémoire	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Propagation dans un empilement de couches minces	6
2.1.1 Couches quart-d'onde et demi-onde	7
2.2 Filtre antireflet	8
2.2.1 Antireflet à une couche	9
2.2.2 Antireflet à deux couches	10
2.2.3 Antireflet à 3 couches	11
2.2.4 Empilements $(2H2L)^m HL$	12
2.3 Matériaux	13
2.4 Techniques de dépôt sous vide	16
2.4.1 Science du vide	17
2.4.2 Méthodes physiques	18
2.4.3 Méthodes chimiques	20
2.4.4 Assistance par faisceau d'ions	20

2.4.5	Distribution de la densité de courant d'ions	22
2.5	Performance des couches optiques sur des substrats plastiques	25
2.5.1	Différences de propriétés mécaniques	26
2.5.2	Variations thermiques	27
2.5.3	Variations hygroscopiques et solution saline	28
2.5.4	Radiations ultraviolettes	28
CHAPITRE 3 Méthodologie expérimentale		31
3.1	Système de dépôt	31
3.1.1	Caractérisation de l'uniformité des dépôts	33
3.2	Tests de stabilité	34
3.2.1	Variations thermiques	35
3.2.2	Variations hygroscopiques	36
3.2.3	Irradiation solaire	37
3.2.4	Solution saline	37
3.3	Caractérisation des propriétés des matériaux	38
3.3.1	Propriétés optiques	38
3.3.2	Propriétés mécaniques	45
CHAPITRE 4 Résultats et discussion		50
4.1	Propriétés des matériaux	50
4.1.1	Substrat plastique - CR-39	50
4.1.2	Revêtements hybrides - SiOCH à base d'octamethylcyclotetrasiloxane	55
4.1.3	Couches minces hybrides à base de decamethyltetrasiloxane	61
4.2	Stabilité environnementale	65
4.2.1	CR-39	65
4.2.2	Couches hybrides - SiOCH à base d'octamethylcyclotetrasiloxane . .	71
4.2.3	Couches minces à base de decamethyltetrasiloxane	76
4.3	Empilements antireflets	84
4.3.1	Spectre de transmission des filtres	85
4.3.2	Résultats des tests de stabilité	88
4.3.3	Conclusions partielles	93
CHAPITRE 5 Uniformité des dépôts		95
5.1	Mesures de distribution de densité de courant ionique	95
5.2	Distribution des propriétés des échantillons dans le réacteur	98
5.3	Propriétés en fonction de la densité de courant ionique	101

CHAPITRE 6	Discussion générale, conclusions et perspectives	105
6.1	Synthèse des résultats et discussion générale	105
6.2	Perspectives	106
RÉFÉRENCES	107
ANNEXES	113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Conversion entre différentes unités de pression	17
Tableau 2.2	Régimes de pression, collisions et nombre de Knudsen	17
Tableau 2.3	Propriétés de divers matériaux diélectriques issues de la littérature. . .	28
Tableau 2.4	Énergies de dissociation de certaines liaisons.	30
Tableau 3.1	Divers pics mesurés par FTIR	40
Tableau 4.1	Propriétés mécaniques	53
Tableau 4.2	Conditions de dépôt des échantillons de SiOCH pour $I_{emiss} = 1$ et 3 A .	56
Tableau 4.3	Conditions de dépôt des échantillons à base de SiO ₂ et ZrO ₂	61
Tableau 4.4	Variations colorimétriques causées par les tests d'UV et de solution saline	82
Tableau 5.1	Constantes de régression de diverses sources ioniques	96
Tableau A.1	Différences entre les filtres designés et déposés.	113

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Aperçu des couches minces sur des verres ophtalmiques	3
Figure 1.2	Exemple de craques causées par diverses sollicitations mécaniques d'origine environnementale ou directe.	4
Figure 2.1	Empilement multicouche	7
Figure 2.2	Design et spectres de filtres antireflets à 1 couche.	10
Figure 2.3	Design et spectre d'un filtre antireflet idéal à 2 couches.	11
Figure 2.4	Design et spectre d'un filtre antireflet idéal à 3 couches.	12
Figure 2.5	Design et spectres de filtres antireflets idéaux à $2m + 2$ couches.	13
Figure 2.6	Comparaison des indices de réfraction, de la dureté et du module d'Young de différents matériaux	14
Figure 2.7	Schéma explicatif de l'angle de contact d'un liquide et des énergies de surface pour un système à trois phases (à l'état d'équilibre) dont une est plane.	15
Figure 2.8	Pression, libre parcours moyen et collisions	18
Figure 2.9	Schéma simplifié d'un évaporateur à faisceau d'électrons.	20
Figure 2.10	Diagramme de zones de structure amélioré proposé par Anders	22
Figure 2.11	Schéma de la géométrie et de la position optimale de la calotte par rapport à la source.	23
Figure 2.12	Schéma d'une source et d'une calotte sphérique.	25
Figure 2.13	Profil des contraintes lors d'une indentation, gracieuseté de Michael Laberge.	27
Figure 2.14	Spectre solaire en haute atmosphère et au niveau de la mer selon le standard ASTM G173	29
Figure 3.1	Précurseurs organosiliciés utilisés lors du projet.	31
Figure 3.2	Schéma du système de dépôt et des accessoires utilisés.	32
Figure 3.3	Schéma d'une source ionique de type end-Hall.	33
Figure 3.4	Position de divers items dans les chambres de dépôt utilisées.	34
Figure 3.5	Organigramme de la démarche du choix des conditions des tests environnementaux.	35
Figure 3.6	Photo du montage pour le test d'humidité.	36
Figure 3.7	Simulateur solaire comparé à l'irradiation spectrale du soleil et d'un corps noir.	37
Figure 3.8	Effet de l'angle d'incidence sur r_s , r_p , Ψ et Δ	40

Figure 3.9	Schéma illustrant la procédure pour mesurer la diffusion des échantillons.	41
Figure 3.10	Illuminant standard D65, lequel correspond à un ciel européen moyen, et un corps noir à 6500 K.	43
Figure 3.11	Observateur standard (2°) selon le standard CIEXYZ de 1931.	43
Figure 3.12	Diagramme de chromacité xy	44
Figure 3.13	Courbe de Charge-Déplacement, adaptée de [1, 2].	47
Figure 3.14	$\Delta\alpha_f/\alpha_f$ vs E_f et $d\sigma/dT$	49
Figure 4.1	CR-39 ou allyl diglycol carbonate.	50
Figure 4.2	Spectre éllipsométrique du CR-39	51
Figure 4.3	Spectre en transmission du CR-39	52
Figure 4.4	Constantes optiques du CR-39	52
Figure 4.5	Constantes optiques du vernis.	53
Figure 4.6	Coefficient d'expansion thermique du CR-39. Ces valeurs ont été extraites de l'article de Tadokoro <i>et al</i> [3].	54
Figure 4.7	Expansion du CR-39 en fonction de l'humidité relative (à température ambiante).	55
Figure 4.8	Taux de dépôt et pression en fonction du débit de précurseur organosilicié (octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)).	56
Figure 4.9	Propriétés optiques des revêtements de SiO ₂ et de SiOCH déposées par évaporation et par <i>ion-Beam Assisted Deposition</i> (iBAD) à l'aide d'OMCTS.	58
Figure 4.10	Apperçu de spectres obtenus par IRVASE. On y observe les principaux pics utilisés lors de la comparaison de leur composition. On observe également que l'aire du pic d'eau diminue plus l'aire du pic de CH ₃ augmente.	58
Figure 4.11	Aire de divers pics (unités arbitraires) résultants de l'analyse des spectres infrarouges obtenus par ellipsométrie (IRVASE).	59
Figure 4.12	Résultats de nanoindentation des couches hybrides classées selon l'aire de leur pic de CH ₃	59
Figure 4.13	Contraintes après déposition et leurs variations dues à l'humidité (0 à 25-30% RH).	60
Figure 4.14	Indice de réfraction des couches simples en fonction de leur densité. . .	62
Figure 4.15	Résultats de l'analyse des spectres infrarouges des échantillons en fonction de leur densité.	63
Figure 4.16	Résultats des mesures de nanoindentation des couches simples à base de SiO ₂ et de ZrO ₂ en fonction de leur densité.	64

Figure 4.17	Stress après dépôt et variation de stress causée par une augmentation d'un % d'humidité en fonction de leur densité.	65
Figure 4.18	Schéma de la courbure d'un substrat de CR-39 et la méthode utilisée pour en trouver la déflexion.	67
Figure 4.19	Inverse du rayon de courbure des lentilles en fonction du module d'Young de la couche mince à sa surface.	67
Figure 4.20	Déflexion relative du CR-39 suite à une exposition prolongée aux radiations ultraviolettes dans le simulateur solaire.	69
Figure 4.21	Changements en transmission suite au vieillissement dans le simulateur solaire.	70
Figure 4.22	Profondeur de pénétration de la lumière à différentes longueurs d'onde et pour différentes atténuations.	70
Figure 4.23	Indice de réfraction avant et après 200 heures d'exposition aux radiations ultraviolettes.	72
Figure 4.24	Aire du pic de SiCH_3 avant (marqueurs pleins) et après (marqueurs vides) une exposition de 200 heures aux UV.	73
Figure 4.25	Résultats de nanoindentation sur les couches minces de SiOCH après le dépôt (\bullet), après le test d'irradiation aux UV (\square) et après le test d'humidité (\triangle). Mis à part un résultat, les propriétés mécaniques des couches minces semblent stables.	73
Figure 4.26	Photos de l'état des échantillons déposés à $I_{\text{emiss}} = 1$ A ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).	74
Figure 4.27	Photos de l'état des échantillons déposés à $I_{\text{emiss}} = 3$ A ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).	75
Figure 4.28	Photos de l'état des échantillons de CR-39 avec vernis et de SiO_2 sur CR-39 ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).	75
Figure 4.29	Comparaison de l'indice de réfraction à 550 nm et du ratio $\text{SiCH}_3/\text{SiO}_2$ des couches minces avant (\bullet) et après (\square) le test d'humidité.	76
Figure 4.30	Résultats du test de température critique d'initiation des craques dans les couches minces déposées sur substrat de CR-39.	77
Figure 4.31	Variation de contraintes par $^\circ\text{C}$ dans les couches minces déposées sur CR-39. Ces valeurs sont calculées à l'aide du module d'Young mesuré par nanoindentation et de l'expansion thermique mesurée sur substrat de silicium.	78
Figure 4.32	Résultats du test d'humidité à différentes températures et/ou durées sur les couches minces déposées sur substrat de CR-39.	79

Figure 4.33	Estimé de la variation de stress par % d'humidité relative. On remarque une diminution du stress dans le cas du ZrOSiCH.	80
Figure 4.34	Différences d'indice de réfraction et d'épaisseur : à l'intérieur du même échantillon (\bullet), après le test d'UV (Δ) et après le test de la solution saline (\square). On remarque que les variations normales (c'est-à-dire sans test) des échantillons sont d'environ 0.9% pour n et de 3.6% pour l'épaisseur (d). Les variations d'indices de réfraction sont donc probablement causées par les tests de vieillissements, alors que les variations d'épaisseur sont probablement causées par des différences occasionnées lors du dépôt. . .	82
Figure 4.35	Simulations des radiations UV sur le spectre et la couleur d'un filtre AR à 4 couches.	83
Figure 4.36	Simulations de l'immersion dans une solution saline sur le spectre et la couleur d'un filtre AR à 4 couches.	83
Figure 4.37	Simulations de la différence colorimétrique pour diverses erreurs aléatoires sur l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches dans un empilement antireflet à 4 couches. Les lignes de contour représentent une surface polynomiale issue d'une régression sur les valeurs de ΔE_{00} simulées (*). . .	84
Figure 4.38	Comparaison entre le design et le filtre déposé par évaporation (tout inorganique).	85
Figure 4.39	Comparaison entre le design et le filtre déposé par évaporation avec assistance ionique (tout inorganique).	86
Figure 4.40	Comparaison entre le design et le filtre dont les 3 premières couches sont déposées par évaporation et la 4 ^e (SiOCH) par iBACVD.	86
Figure 4.41	Comparaison entre le design et le filtre tout hybride.	87
Figure 4.42	Comparaison entre le design et le filtre à 3 couches (MHL).	87
Figure 4.43	Résultats du test de température critique d'apparition des craques. Des mesures de diffusion furent prises après chaque pas de température. . .	89
Figure 4.44	Résultats du test d'humidité. Des mesures de diffusion furent prises après chaque condition du test.	90
Figure 4.45	Variation colorimétrique après le test de la solution saline sur CR-39 selon le standard CIEDE2000.	91
Figure 4.46	Haze avant et après le test de la solution saline sur CR-39.	91
Figure 4.47	Spectres de transmission des lames de microscope avant et après UV, puis après nettoyage à l'acétone.	92
Figure 4.48	Différences spectrales et colorimétriques causées par l'exposition aux radiations ultraviolettes.	93

Figure 4.49	Photos des filtres antireflet sur substrat de CR-39 après les tests de température, d'humidité et de solution saline (avant rinçage). Les images ont été prises à l'aide du microscope Zeiss avec un grossissement de 5x et leur largeur correspond à 3.52 mm.	94
Figure 5.1	Résultat des mesures de densité de courant ionique à différentes distance de sonde, et valeurs normalisées pour ces distances.	96
Figure 5.2	Mesures de densité de courant ionique d'Essilor et régressions faites sur ces dernières.	97
Figure 5.3	Schéma du système et distribution du taux de dépôt sur la calotte. Ces schémas représentent un dépôt réalisé à 3 A, 20 sccm O ₂ , 7 sccm DMTS, avec l'entrée de précurseur à droite.	99
Figure 5.4	Ratio du taux de dépôt mesuré par l'intensité du bombardement ionique [nm/s · m ² /A]. Les points noirs représentent les endroits ayant été mesurés, le reste de la surface étant le résultat de la régression.	100
Figure 5.5	Taux de dépôt en fonction de la densité de courant ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).	101
Figure 5.6	Indice de réfraction à 550 nm en fonction de l'intensité de courant ionique reçue, sans (gauche) et avec Meissner (droite).	102
Figure 5.7	Aire des pics de SiO ₂ en fonction de l'intensité de courant ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).	103
Figure 5.8	Aire des pics de SiCH ₃ en fonction de l'intensité du bombardement ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).	103
Figure 5.9	Aire du pic d'eau en fonction de l'intensité du bombardement ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).	104

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronyme	Signification
CIE	Comission Internationale des Éclairages
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
D65	Illuminant ayant une température de couleur corrélée de 6500 K
DMTS (ou L4)	decamethyltetrasiloxane
eB ou e-beam	Faisceau d'électrons
IAD	Dépôt avec assistance ionique
IBACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par faisceau d'ions
iBAD	Dépôt assisté par faisceau d'ions
KRI	Source ionique faite par Kaufman et Robinson
OMCTS (ou D4)	octamethylcyclotetrasiloxane
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
SZD ou SZM	Diagramme/Model de structure par zone

Symboles	Unités	Description
α et β	°	Angles caractérisant l'orientation de la source
\bar{E}_i	eV	Énergie moyenne des ions incidents
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$		Tristimulus de l'oeil humain
ΔE_{00}		Différence colorimétrique selon le standard CIEDE2000
ΔE_{ab}		Différence colorimétrique selon le standard CIELAB
δ_j		Phase
η_j		Pseudo-indice de réfraction du milieu j
λ	nm	Longueur d'onde
$\phi(\lambda)$		Stimulus lumineux
Φ_i et Φ_n		Flux d'ions et d'espèces déposées
θ_j		Angle de propagation dans le milieu j
\vec{B}	Tesla	Champ magnétique
ζ et ψ	°	Angles par rapport à la normale de la source et du substrat
A		Absorbance
B, C		Champs électriques et magnétiques normalisés
c	m/s	Vitesse de la lumière dans le vide
d	nm	Épaisseur de la couche mince
e	C	Charge élémentaire
E	GPa	Module d'Young
E^* et T^*		Énergie et température normalisée
E_c et E_d	eV	Énergie de cohésion (c) et de déplacement (d)
E_p	eV	Énergie par atome (ou molécule) déposé
h		Constante de Planck
H	GPa	Dureté
I_a ou I_{anode}	A	Courant d'anode
I_{emiss}	A	Courant d'émission
k		Indice de réfraction, partie imaginaire
k_B	J/K	Constante de Boltzmann
$L^*a^*b^*$		Espace colorimétrique CIELAB
m_i et m_n	kg	Masse des ions incidents et des espèces déposées
N		Indice de réfraction complexe
n		Indice de réfraction, partie réelle
p ou P	Pa, Torr	Pression
R		Réflectance

$S(\lambda)$		Irradiance d'un illuminant
T		Transmittance
T	K	Température
V_a	V	Tension d'anode
X, Y, Z		Coordonnées colorimétriques dans l'espace CIE XYZ

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Différence entre les filtres designés et déposés.	113
----------	---	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Définitions et concepts de base

Avant de se lancer dans le sujet principal qu'est l'étude de la stabilité environnementale des empilements antireflets et des couches hybrides, commençons avec un peu d'histoire sur les développements de l'optique [4, 5], la technologie du vide et les techniques de dépôt ainsi que les motivations ayant poussé au développement des méthodes de fabrication ainsi qu'aux différentes applications des couches minces à travers le temps [6].

La curiosité de l'homme face à la lumière remonte, selon les écritures, à l'antiquité où des philosophes ont émis les premières hypothèses à ce sujet. À cette époque, la croyance populaire était que des particules de lumière sortaient de nos yeux pour aller sonder l'environnement, ce qui peut sembler étrange de nos jours. Une grande étape dans le développement de l'optique fut sans doute le traité d'optique par Ibn al-Haytham (ou Alhazen) vers 1015 à 1021, lequel unifia son travail ainsi que celui de bon nombre de ses compatriotes arabes ayant lu les écrits des Grecs et fait une rigoureuse vérification expérimentale des ces derniers. En 1262, Roger Bacon fut le premier à mentionner les effets grossissants des lentilles et deux décennies plus tard, les lunettes firent leur apparition à Florence vers 1286 et devinrent rapidement populaires (il n'est pas clair quant à l'identité du premier inventeur). Ce ne fut qu'avec les travaux de Johannes Kepler en 1604 qu'une explication adéquate de leur fonctionnement fut publiée.

Une technologie qui sera très utile dans le domaine des couches minces, la pompe à vide, fut inventée par Otto van Guericke à Magdebourg, où la célèbre expérience des hémisphères portant le nom de cette ville fut réalisée, montrant que la pression atmosphérique exerce de grandes forces sur nous en permanence. Ces travaux sur le vide furent utiles à Robert Hooke qui en fabriqua une (1658) suite à la demande de Robert Boyle, pour l'aider dans ses travaux sur la relation entre la pression et le volume dans les gaz. Puis quelques années plus tard, Hooke développa une théorie ondulatoire de la lumière (1665-1672). Un autre personnage important ici fut Christiaan Huygens, qui lui aussi publia une théorie ondulatoire dans son ouvrage *Traité de la Lumière* (1690). Jusqu'à maintenant, il était assumé que toute onde devait se propager dans un milieu. Or la lumière paraissait pouvoir également se propager dans le vide. Pour pallier ce problème, Huygens proposa l'existence de l'*éther*.

Environ 500 ans après l'invention des lunettes, une amélioration majeure fut apportée par Benjamin Franklin avec ses lentilles à deux foyers (1784), lesquelles combinent en une seule paire des verres capables de corriger la myopie et la presbytie. Plus tard, Georges Airy (1825) inventa des verres permettant de corriger l'astigmatisme en leur donnant différents rayons de courbure dépendamment de l'axe. Plus tard dans le siècle, James Clerk Maxwell unifiait les théories générales de l'électricité et du magnétisme en 1865. En 1886, Lord Rayleigh découvrit qu'une couche mince ayant un indice $n = \sqrt{n_{\text{air}} n_{\text{substrat}}}$ serait en mesure d'éliminer complètement la réflexion d'une surface, mais un tel matériau n'existe pas pour un substrat de verre, puisqu'il faudrait atteindre environ $n = 1.2$. Cependant, il se rendit compte que de vieilles lunettes ayant été usées et ternies présentaient une meilleure transmission que des lunettes neuves, et ce probablement à cause de l'apparition d'un gradient vers un indice plus faible à cause de la présence de la saleté. Entre-temps, l'expérience de Michelson-Morley (1887) permit de rejeter l'hypothèse de l'existence de l'*éther*.

Au début du XX^e siècle, Rayleigh publia une méthode permettant de calculer le résultat de la propagation des ondes en milieux stratifiés [7]. Cette méthode fut utilisée jusque dans les années 1950, où elle fut remplacée par la méthode matricielle proposée par Abelès [8].

Jusqu'à maintenant, l'usage le plus répandu des couches minces en optique était les miroirs métalliques, lesquels étaient à base d'argent. Ceci changea en 1932 lorsque John Strong publia sur les avantages des miroirs à base d'aluminium, lequel présente une bien meilleure durabilité que l'argent. En 1936, il fut le premier à publier des résultats sur l'utilisation de diélectriques évaporés comme antireflets [9]. L'usage de ces revêtements fut très répandu durant la 2^e guerre mondiale, notamment dans les périscopes, puisqu'ils permettaient de prolonger jusqu'à 45 minutes la période où l'on pouvait voir avant la nuit.

Une autre découverte qui fut utile durant la guerre est le polymère CR-39 (*Columbia Resin batch 39*, par PPG Industries en 1940). Ce composé robuste servit dans la fabrication de réservoir de carburant pour les B-17, réduisant ainsi le poids de ces derniers et donc augmentant leur rayon d'action. Laminé avec certains caoutchoucs, les réservoirs étaient maintenant auto scellant lorsque percés lors du combat [10]. Ce polymère allait plus tard devenir un des matériaux les plus populaires dans l'industrie ophtalmique, vendu sous la marque ORMA 1000 par des compagnies ancêtres d'Essilor. La transition de lentilles de verre aux lentilles de polymère fut progressive (15% du marché aux É-U en 1975, > 80% en 1997), mais est maintenant complète (toutes les nouvelles lentilles doivent passer des tests de résistance aux

chocs afin de protéger l'utilisateur contre d'éventuelles blessures et le verre est donc proscrit).

De nos jours, une simple paire de lunettes peut compter d'une à plus d'une dizaine de couches par face, chacune (ou chaque groupe) servant à différentes fonctionnalités telles que protection contre les rayures, empilement antireflet, couche antistatique et couche hydrophobe en surface. On peut observer un exemple à la figure 1.1.

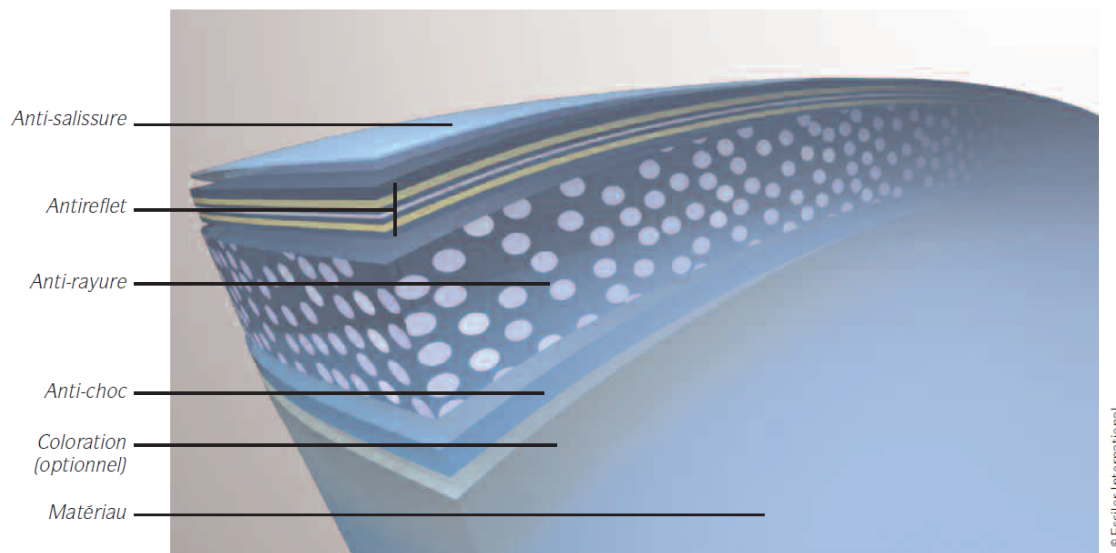


Figure 1.1 Aperçu des couches minces sur des verres ophtalmiques [11].

1.2 Éléments de la problématique

Comme mentionné dans la section 1.1, l'industrie ophtalmique a vu un changement progressif quant au matériau composant les lentilles correctives allant de matériaux inorganiques vitreux vers des matériaux à base de polymères. Les raisons principales de ce changement étaient le confort et la sécurité, puisque les polymères sont environ 2x moins denses que la vitre et ne risquent pas d'éclater lors d'un impact quelconque ou d'une déformation trop grande, ce qui élimine le risque de dégâts important que le porteur courrait avec des verres minéraux.

Cependant, les matériaux utilisés dans la conception de revêtements fonctionnels, tels que des antireflets, sont demeurés de nature inorganique. Les matériaux inorganiques démontrent généralement des rigidités (module d'Young) élevées, de faibles dilatations (ou contractions) lors de fluctuations en température (environ 10^{-6} K^{-1} , voir tableau 2.3) ou en humidité et n'acceptent pas très d'être déformés [12, 13, 3, 14, 15]. Au contraire, les plastiques sont mous, déformables et varient beaucoup plus de taille avec la chaleur (environ 10^{-4} K^{-1} [3]) et l'humidité. On peut donc se douter que ces différences peuvent entraîner des problèmes

d'incompatibilité entre le substrat et les couches minces, lesquelles se traduisent par une plus faible durabilité de ces dernières. Par exemple, une trop grande variation en température ou en humidité pourrait faire subir aux couches minces l'équivalent pour nous de se faire écarteler jusqu'à rupture. De plus, la plus grande flexibilité du substrat peut causer le même problème sous l'application d'une force extérieure. Des exemples de la vie courante¹ de ces diverses défaillances sont présentés à la figure 1.2.

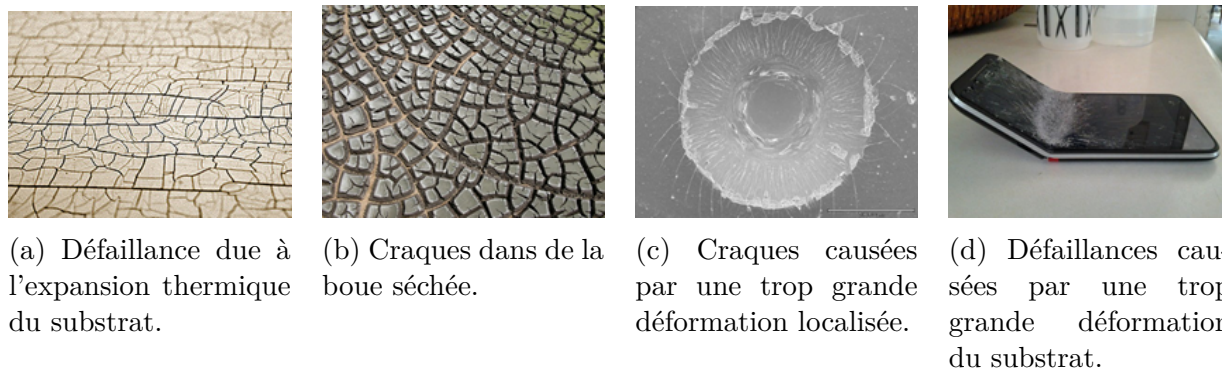


Figure 1.2 Exemple de craques causées par diverses sollicitations mécaniques d'origine environnementale ou directe.

De plus, les substrats polymériques peuvent subir des changements chimiques lorsqu'exposés à de trop hautes températures ou à des radiations ultraviolettes. Les températures requises pour causer des déformations sont généralement supérieures à 100°C et cet aspect ne sera, *a priori*, pas un problème pour les applications de la vie quotidienne. Par contre, les radiations des proches UV (300 à 400 nm) sont suffisantes pour causer une déformation du substrat, et grandement nuire à l'effet correcteur des lunettes sur la vision. Il est donc préférable d'utiliser des revêtements présentant une bonne absorption dans cette partie du spectre afin de protéger le substrat. De plus, les couches elles-mêmes ne doivent pas être dégradées par ces rayonnements, ou présenter des caractéristiques photo-actives.

Sommairement, les performances actuelles des revêtements antireflets sur lentilles de plastique ne résultent pas en une durée de vie très élevée. En effet, ces revêtements subissent une baisse significative de performance en moins de deux ans [13], cette dernière étant causée par des craques, de la délamination ou de la contamination des porosités de surface. Cette baisse de

1. Ces images proviennent des sites : https://c1.staticflickr.com/3/2243/2227292671_46fc7a2483_z.jpg?zz=1, <https://en.wikipedia.org/wiki/Mudcrack>, <http://www.beamalloy.net/coating-comparisons.html> et <http://www.cultofmac.com/297404/get-bent-shocking-history-bent-smartphones/>, respectivement.

performance s’observe sous la forme de baisse en propriété antireflet, perte de l’hydrophobicité de surface et dans les cas extrêmes, de diffusion de la lumière.

1.3 Objectifs de recherche

En 1998, il a été montré par Bergeron *et al.* qu’une interface hybride organique/inorganique entre un substrat de polymère et une couche mince inorganique améliorait grandement l’adhésion de ce dernier [16]. Dans le domaine de la microélectronique, Grill a montré que l’utilisation de SiOCH hybride résultait en de meilleures propriétés mécaniques [17, 18]. D’autres travaux réalisés au LaRFIS ont porté plus spécifiquement sur les matériaux hybrides et leur performance dans des applications ophtalmiques [19, 20, 21], mais ces derniers n’avaient jusqu’à maintenant pas été testés en profondeur sur la question de la stabilité environnementale.

Dans le projet de cette maîtrise, des matériaux hybrides à bas et hauts indices sont produits et testés dans diverses conditions environnementales et caractérisés quant à leur performance mécanique (s’il y a apparition de défaillances telles que des fissures) et optique (stabilité de la couleur en réflexion et diffusion). Ils seront également comparés à l’état de l’art en matériaux inorganiques. L’objectif de ce travail est de vérifier que des matériaux hybrides sont capables de mieux résister à des conditions dommageables que ce qui est actuellement atteignable par les matériaux diélectriques inorganiques classiques, lorsque déposés sur substrats de plastique.

1.4 Plan du mémoire

Ce document est séparé en 6 chapitres incluant celui-ci. Ce dernier est suivi d’une revue de littérature couvrant la conception de filtres antireflets, les divers matériaux utilisés dans la conception de filtres optiques, le fonctionnement des méthodes de dépôt utilisées et des bases en stabilité environnementale. Ensuite, les conditions de dépôt, les méthodes de caractérisation et les tests utilisés seront décrits dans le chapitre sur la méthodologie expérimentale. Le chapitre suivant portera sur les résultats quant à la stabilité environnementale des couches minces étudiées, et celui d’après l’uniformité du taux de dépôt et de diverses propriétés desdites couches. Le chapitre final portera le sommaire des résultats les plus importants ainsi que leur impact sur le domaine ophtalmique.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Maintenant que le sujet est introduit, il est temps d'aborder les travaux antérieurs ayant été utiles lors de la réalisation de ce projet. Cette section couvre les différents matériaux diélectriques pouvant être utilisés dans la conception de filtres interférentiels, les bases théoriques nécessaires au calcul de la réponse spectrale d'un milieu stratifié, un survol des techniques de dépôt ainsi que des effets de certaines conditions de vieillissement sur différents matériaux.

2.1 Propagation dans un empilement de couches minces

Afin de prédire le comportement d'ondes électromagnétiques se propageant dans un empilement de couches minces, une approche matricielle fut développée en 1950 par Abelès [8]. Cette dernière est décrite en détail dans plusieurs livres d'optique des couches minces, dont celui de Macleod [5]. Dans cette méthode, chaque couche mince est décrite par une matrice caractéristique, laquelle est fonction de son épaisseur, de son indice de réfraction complexe ($N = n - ik$) et de l'angle d'incidence (θ_0). L'obtention des champs électriques et magnétiques normalisés à la sortie du système empilement-substrat, tel qu'illustré à la figure 2.1, s'obtient à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_a/E_b \\ H_a/E_b \end{bmatrix} = \left\{ \prod_j \begin{bmatrix} \cos \delta_j & (i \sin \delta_j) / \eta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{sub} \end{bmatrix}, \quad (2.1)$$

$$\eta_j = \begin{cases} N_j \cos \theta_j & \text{polarization s} \\ N_j / \cos \theta_j & \text{polarization p} \end{cases} \quad (2.2)$$

où B et C sont les champs électriques et magnétiques normalisés, $\theta_j = \arcsin(N_0/N_j \sin \theta_0)$ est l'angle de propagation dans le milieu j et $\delta_j = 2\pi N_j d_j \cos \theta_j / \lambda$ correspond à la phase. Il est intéressant de noter qu'à incidence normale, $\eta_j = N_j$ et il n'y a donc pas de différence entre les polarisations s et p.

À l'aide de ces paramètres normalisés, on peut calculer les coefficients de transmission et de réflexion en amplitude (τ, ρ), soient

$$\tau = \frac{2\eta_0}{\eta_0 B + C} \quad (2.3)$$

$$\rho = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}. \quad (2.4)$$

On peut également obtenir les coefficients en intensité (T, R, A) à l'aide de

$$T = \frac{\text{Re}(\eta_{sub})}{\text{Re}(\eta_0)} |\tau|^2 = \frac{4\eta_0 \text{Re}(\eta_{sub})}{|\eta_0 B + C|^2} \quad (2.5)$$

$$R = |\rho|^2 = \left| \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right|^2 \quad (2.6)$$

$$A = 1 - T - R = \frac{4\eta_0 \text{Re}(BC^* - \eta_{sub})}{|\eta_0 B + C|^2}. \quad (2.7)$$

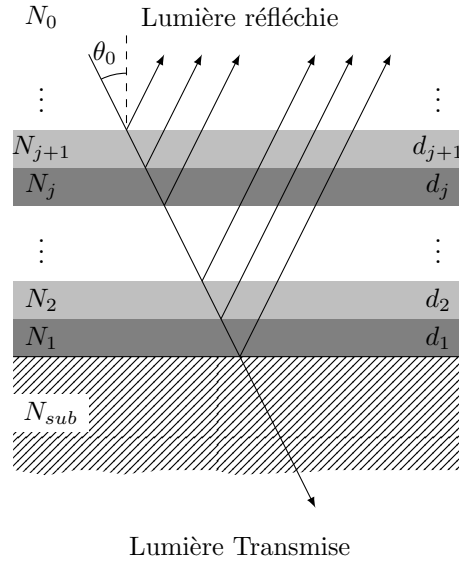


Figure 2.1 Empilement multicouche

2.1.1 Couches quart-d'onde et demi-onde

En observant la structure de la matrice à l'équation 2.1, on remarque que pour certains cas bien particuliers, on se retrouve avec une matrice très simple. Par exemple, si on veut que la matrice caractéristique M_j d'une couche soit une matrice identité, il faut que $\delta_j = m\pi, m \in \mathbb{Z}$.

Ceci implique que

$$\delta_j = \pi = \frac{2\pi N_j d_j \cos \theta_j}{\lambda}, \quad (2.8)$$

$$d_j = \frac{\lambda}{2N_j}, \quad (2.9)$$

et donc que l'épaisseur optique de la couche est équivalente à la moitié de la longueur d'onde. On peut également obtenir une matrice anti-diagonale lorsque $\delta_j = \frac{\pi}{2}m\pi, m \in \mathbb{Z}$, soit

$$\delta_j = \frac{\pi}{2} = \frac{2\pi N_j d_j \cos \theta_j}{\lambda} \quad (2.10)$$

$$d_j = \frac{\lambda}{4N_j}, \quad (2.11)$$

ce qui correspond à une épaisseur quart-d'onde. Ces deux cas sont particulièrement utiles lorsque l'on veut calculer des design simples de manière analytique. De nos jours, ces design simples sont plus utilisés comme conditions initiales avant de lancer une optimisation numérique.

2.2 Filtre antireflet

À l'aide de la méthode d'Abelès, quelques filtres antireflets simples seront présentés dans cette sous-section. Cette dernière couvre les design de base permettant d'obtenir des filtres AR ayant de 1 à 4 couches de manière analytique. Puisque ces design ne sont optimaux qu'à une longueur d'onde, il se peut qu'ils soient plus ou moins modifiés par une optimisation numérique ayant pour but de minimiser la réflexion moyenne sur une certaine plage de longueur d'onde, ou de minimiser la réflexion perçue par l'oeil humain.

2.2.1 Antireflet à une couche

Idéalement, l'antireflet le plus simple serait une couche unique de la bonne épaisseur et du bon indice. En partant des équations (2.1) et (2.6), et en posant que $R = 0$, on obtient que

$$R = \left| \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right| = 0 \quad (2.12)$$

$$\eta_0 B - C = 0 \quad (2.13)$$

$$\eta_0 \left(\cos \delta_1 + i \sin \delta_1 \frac{\eta_{Sub}}{\eta_1} \right) = i \eta_1 \sin \delta_1 + \eta_{Sub} \cos \delta_1 \quad (2.14)$$

$$\underbrace{\cos \delta_1}_{=0} \underbrace{(\eta_0 - \eta_{Sub})}_{\neq 0} = i \sin \delta_1 \underbrace{\left(\eta_1 - \frac{\eta_{Sub}}{\eta_1} \eta_0 \right)}_{=0} \quad (2.15)$$

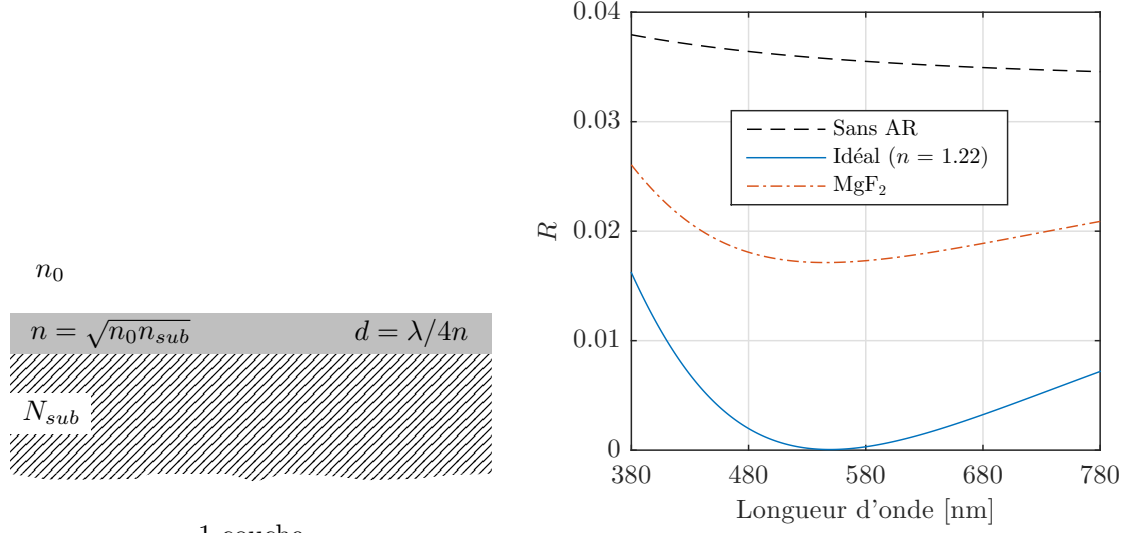
$$\delta = \frac{\pi}{2} \text{ donc } d = \frac{\lambda}{4n} \quad (2.16)$$

$$\eta_1 = \sqrt{\eta_0 \eta_{Sub}}. \quad (2.17)$$

Pour un milieu transparent ($k < 10^{-4}$) à incidence normale, on peut poser que $\eta = n$ et on obtient ainsi que

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_{Sub}}. \quad (2.18)$$

La figure 2.2a illustre ce design et la figure 2.2b montre des exemples de spectres de réflexion. Pour un substrat fait de CR-39 ayant un indice $n_{550 \text{ nm}} = 1.47$, on obtient $n_1 = 1.21$. Cet indice est trop faible pour être obtenu à l'aide de matériaux denses, cependant des techniques produisant des matériaux poreux tels que l'usage de porogènes ou le dépôt à angle rasant peuvent synthétiser de tels matériaux pour cette raison et ne sont pas encore utilisées dans l'industrie ophtalmique. Le matériau ayant un indice le plus près de cette valeur est le MgF_2 avec une valeur de $n_{550 \text{ nm}} = 1.38$, lequel réduit environ de moitié la réflexion du substrat.



(a) Schéma d'un filtre antireflet à une couche.

(b) Spectres en réflexion de filtres quarts d'ondes à base d'un matériau idéal et de MgF_2 comparés au substrat de CR-39.

Figure 2.2 Design et spectres de filtres antireflets à 1 couche.

2.2.2 Antireflet à deux couches

Puisque l'indice optimal à la réalisation d'un filtre à une couche est difficile à atteindre, une solution à deux couches peut être adoptée. En faisant un développement semblable à celui à la sous-section précédente, on trouve que la condition à remplir pour éliminer toute réflexion avec un empilement à deux couches implique que $0 = \delta_L = \delta_H$, donc

$$n_H = n_L \sqrt{\frac{n_{Sub}}{n_0}}. \quad (2.19)$$

Un schéma de ce design est présenté à la figure 2.3a. En utilisant toujours un substrat de CR-39 et en prenant du SiO_2 comme matériau 1 ($n_L = 1.46$), on obtient que $n_H = 1.76$.

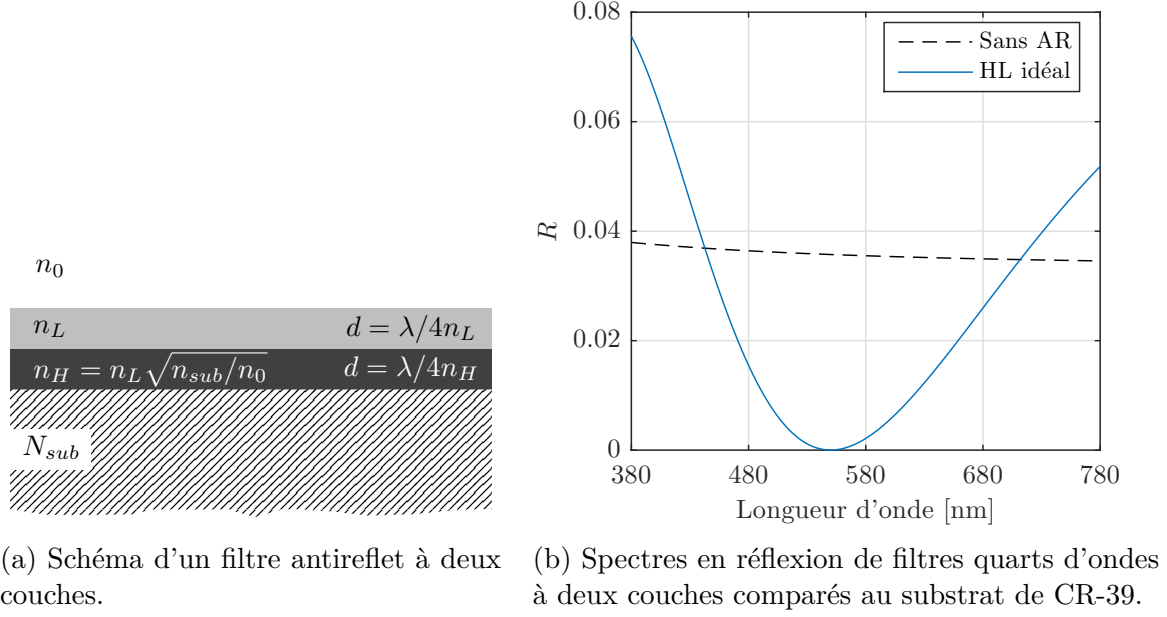


Figure 2.3 Design et spectre d'un filtre antireflet idéal à 2 couches.

2.2.3 Antireflet à 3 couches

Dans l'éventualité où il est possible de déposer 3 matériaux d'indices différents ou de faire des mélanges, il peut être pertinent d'essayer un design de filtre utilisant le plein potentiel des matériaux à notre disposition. En résolvant l'équation (2.1) pour ce cas-ci, nous obtenons un zéro de réflexion à la longueur d'onde de référence lorsque les trois couches sont d'épaisseur quart-d'onde et que l'indice moyen (M) dépend des indices élevés (H) et faibles (L) selon la relation suivante :

$$n_M = \frac{n_H}{n_L} \sqrt{n_0 n_{sub}}. \quad (2.20)$$

Un schéma de ce design est présenté à la figure 2.4a. En gardant le CR-39 comme substrat, le SiO_2 comme indice faible ($n_L = 1.46$) et le ZrO_2 comme indice élevé ($n_H = 1.975$), on obtient que $n_M = 1.62$. Cet indice est accessible via un mélange des matériaux d'indices élevé et faible.

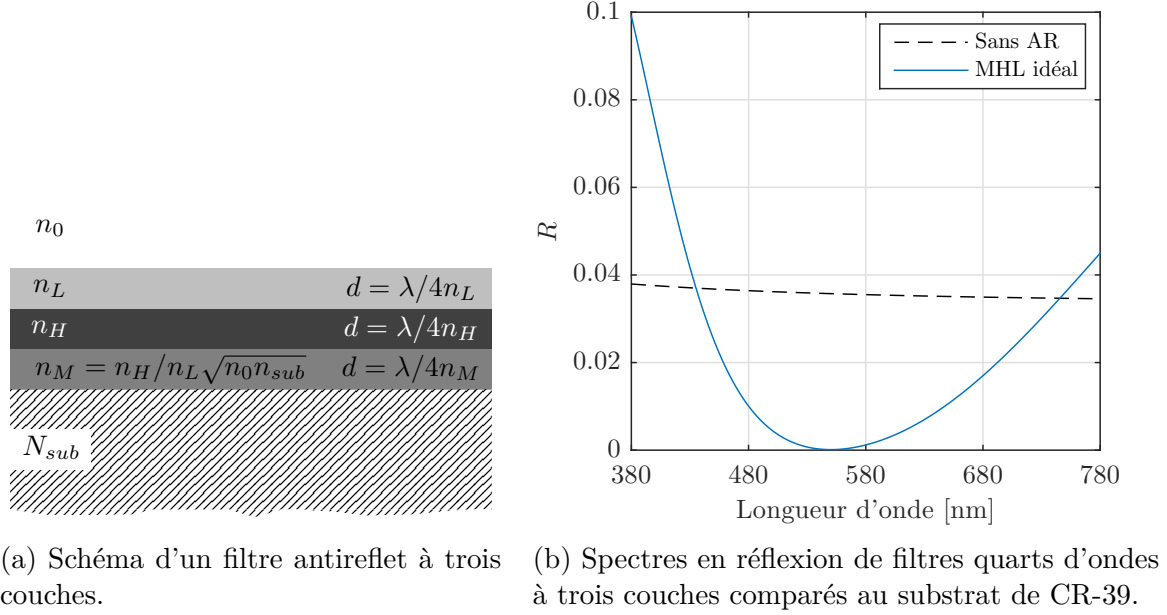


Figure 2.4 Design et spectre d'un filtre antireflet idéal à 3 couches.

2.2.4 Empilements $(2H2L)^mHL$

Puisque l'empilement à deux couches présenté à la section 2.2.2 ne couvre qu'une plage étroite du spectre avant que la réflexion n'augmente significativement, il se peut que ce design ne soit pas adéquat. Une façon simple d'augmenter la largeur spectrale de l'antireflet est d'ajouter une couche demi-onde de chaque matériau. En observant l'équation 2.1, on remarque qu'une couche demi-onde donnera une matrice identité à la longueur d'onde de référence. Un schéma de ce design ainsi que les spectres de réflexion associés à différents nombres de couches sont présentés aux figures 2.5a et 2.5b respectivement.

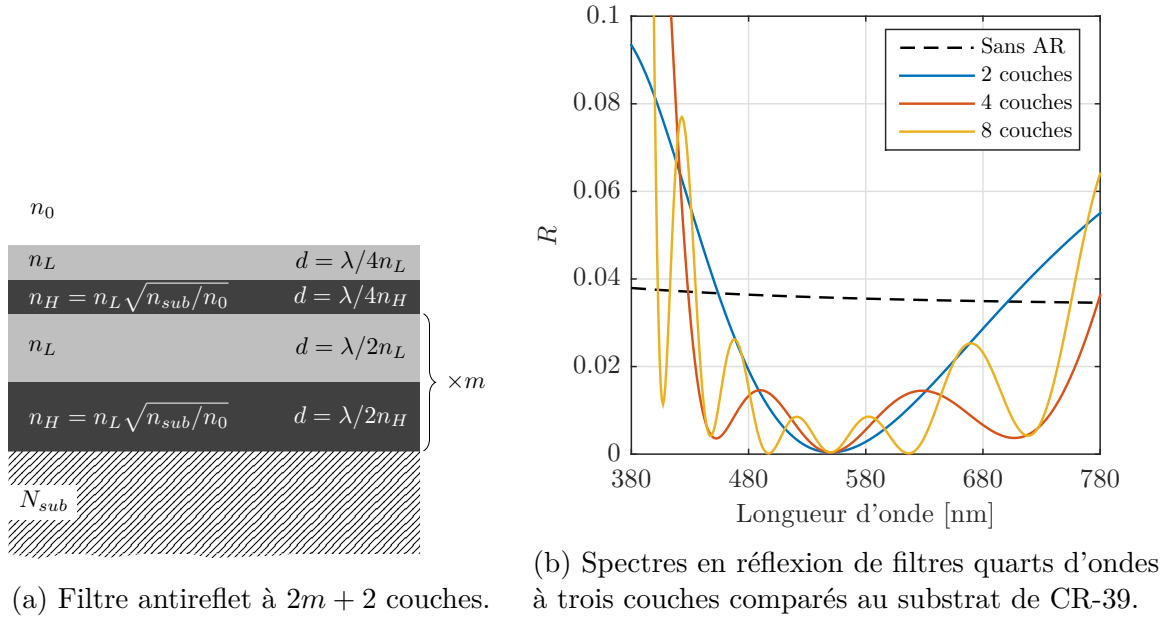


Figure 2.5 Design et spectres de filtres antireflets idéaux à $2m + 2$ couches.

2.3 Matériaux

Tel que vu à la section 2.1, un contraste d'indice de réfraction est nécessaire à l'obtention d'un effet interférentiel. Plus le contraste est grand, plus l'amplitude des franges d'interférences sera élevée et plus les couches sont épaisses, plus les franges seront nombreuses et rapprochées. Tout dépendamment de l'effet recherché, certaines valeurs d'indices seront favorisées. Les indices (à 550 nm) de plusieurs matériaux transparents, allant du bas indice du MgF_2 à l'indice élevé du TiO_2 , sont présentés à la figure 2.6. Dans un monde idéal, les seules propriétés importantes lors de la conception de filtres interférentiels seraient optiques. Cependant, ces filtres peuvent être exposés à différentes sollicitations mécaniques et environnementales pouvant causer des dégâts. Pour des applications dans la vie de tous les jours, de tels revêtements peuvent subir des contacts avec différents objets pouvant causer des rayures ; c'est ici qu'entrent en jeu les propriétés mécaniques. La dureté d'un matériau indique sa capacité à résister à la déformation sous une certaine contrainte, alors que le module d'Young indique à quel point il faudra appliquer une contrainte pour obtenir une certaine déformation élastique. Le ratio de ces propriétés, H/E , est proportionnel au recouvrement élastique qui est une indication de la résistance aux rayures d'un matériau [22, 2].

Tel que mentionné dans l'introduction, les matériaux inorganiques déposés sur substrats de

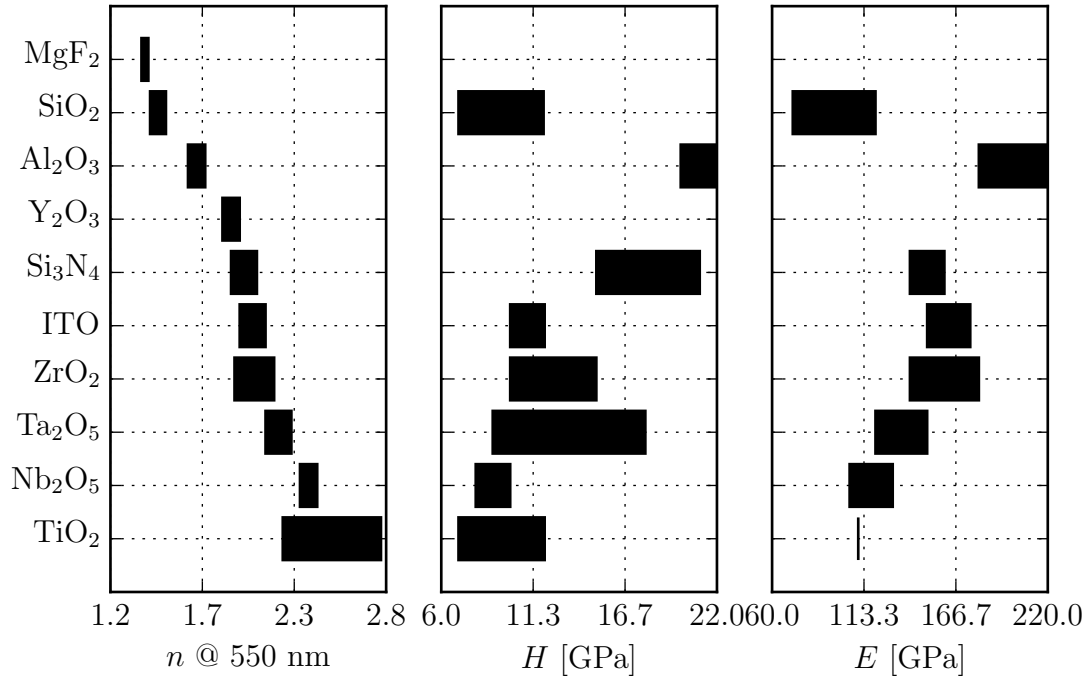


Figure 2.6 Comparaison des indices de réfraction, de la dureté et du module d'Young de différents matériaux [12, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

polymères sont sujets à plus de contraintes et de déformations que lorsqu'ils étaient sur substrats rigides inorganiques [12]. Afin de pallier ce problème, l'utilisation de matériaux moins rigides (plus petit module d'Young) est favorisée. Cependant, il nous faut obtenir des matériaux ayant de bonnes propriétés optiques et dont on peut contrôler avec une très bonne précision l'épaisseur. Le projet lié à l'utilisation de matériaux hybrides remonte à 1998, avec l'étude des propriétés mécaniques et de l'adhésion associées à la présence d'une interface hybride entre le substrat de polymère et une couche mince inorganique, cette interface étant issue d'un traitement par plasma [16]. Jusque là il n'était pas encore question de couches hybrides. À notre connaissance, les premières applications de couches hybrides ont été étudiées par A. Grill pour créer des matériaux à faible constante diélectrique tout en améliorant leurs propriétés mécaniques [17, 18]. Ces matériaux étant transparents peuvent également être utilisés pour des dispositifs optiques et le LaRFIS s'est lancé dans le projet des hybrides, retournant des résultats intéressants en termes de recouvrement élastique élevé, de faible absorption d'eau, de plus grande capacité à endurer des variations thermiques et de plus grandes stabilités spectrales et colorimétriques [19, 20, 21]. Ces nouveaux matériaux ont également trouvé niche dans d'autres domaines, tels que pour améliorer la stabilité en couleur

des prothèses dentaires [31].

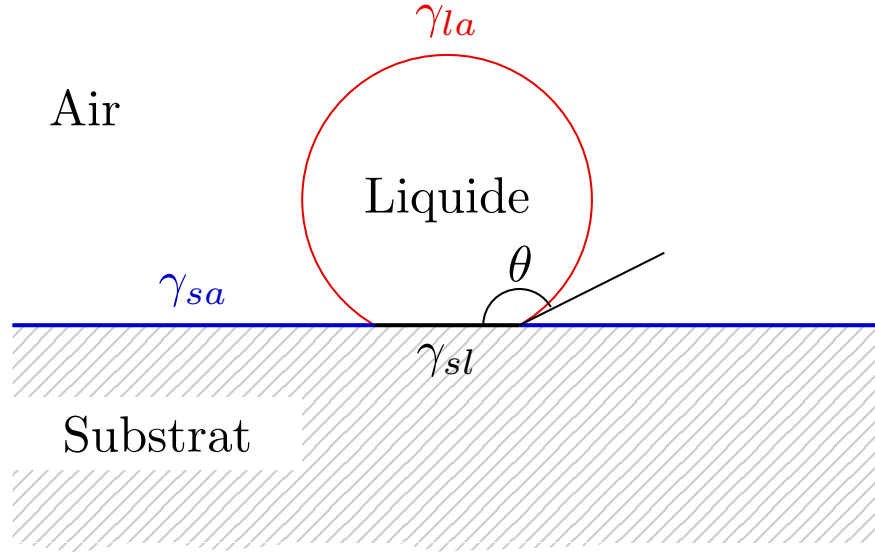


Figure 2.7 Schéma explicatif de l'angle de contact d'un liquide et des énergies de surface pour un système à trois phases (à l'état d'équilibre) dont une est plane.

Outre les propriétés optiques et mécaniques, les propriétés chimiques de la surface peuvent s'avérer un atout. Il est intéressant de modifier l'énergie de surface du matériau afin de contrôler l'angle contact, généralement de l'eau (ou d'autres liquides dans des cas spéciaux, tels des revêtements oléophobes). Une interface ayant une énergie élevée aura tendance à minimiser son aire. L'angle de contact d'un liquide à la surface d'un corps plan rigide dépend d'un équilibre entre la tension de trois interfaces, lequel est décrit par l'équation de Young [32, 33], soit

$$\gamma_{sa} - \gamma_{sl} = \gamma_{al} \cos \theta, \quad (2.21)$$

où γ_{sa} est l'énergie de surface à l'interface substrat-air, γ_{sl} à l'interface substrat-liquide et γ_{al} à l'interface liquide-air, un schéma est présenté à la figure 2.7. Ce dernier est facilement mesurable à l'aide de différentes méthodes, par exemple la méthode de Du Noüy–Padday [34]. Pour ce qui est des deux autres termes, il est possible de les isoler en faisant des mesures d'angle de contact sur la même surface avec plusieurs liquides différents dont on connaît la tension de surface [35]. Puisque l'angle de contact dépend de la différence $\gamma_{sa} - \gamma_{sl}$, un matériau ayant une énergie plus élevée dans son interface avec l'air qu'avec le liquide aura un angle $\theta < \pi/2$ et la surface sera donc hydrophile. Dans le cas extrême, $\gamma_{sa} - \gamma_{sl} = \gamma_{al}$ et

$\theta = 0$, on obtient alors un mouillage total. À l'inverse, on obtient une surface hydrophobe lorsque l'énergie de l'interface solide-liquide est plus grande que celle de l'interface solide-air. Lorsque $\gamma_{sa} - \gamma_{sl} = -\gamma_{al}$, $\theta = \pi$ et on a une surface parfaitement hydrophobe. En pratique, on cherche à obtenir une surface hydrophobe pour éviter l'adhésion de saletés, tandis qu'une surface hydrophile peut avoir un effet antibuée [36].

Pour obtenir un revêtement hydrophobe et donc moins enclin à se salir, une couche de fluorocarbure est généralement déposée à la surface de l'empilement. Cette couche faisant généralement moins de 5 nm d'épais a un effet négligeable sur la réponse optique du filtre, mais représente tout de même une étape de plus lors du dépôt. De plus, cette couche n'est pas très résistante mécaniquement et risque donc fort probablement d'être enlevée lors d'une utilisation normale. Puisque les couches hybrides contiennent des liaisons organiques, telles que des méthyles, lesquelles sont hydrophobes [37], il se pourrait qu'elles rendent le revêtement de fluorocarbure actuellement utilisé obsolète.

2.4 Techniques de dépôt sous vide

Il existe un bon nombre de moyens permettant de déposer des revêtements, chacun étant plus ou moins adapté à certaines applications. Ces méthodes sont généralement séparées en deux catégories, soient les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Il est également possible de faire de la co-déposition en utilisant plusieurs méthodes simultanément, ce qui permet de faire des mélanges de matériaux, donnant ainsi accès à une plage continue de propriétés optiques et mécaniques. Il peut parfois être souhaitable d'agrémenter le dépôt avec de l'assistance par faisceau ionique, laquelle permet – lorsque l'énergie des ions est suffisante – de densifier les couches déposées. Dans ce projet, les principales techniques utilisées furent l'évaporation par faisceau d'électrons (section 2.4.2) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par faisceau d'ions (section 2.4.4).

Bien sûr, toutes ces techniques ne seraient pas possibles sans chambre sous vide. Il s'impose donc de commencer par une introduction sur la science du vide et des techniques employées pour l'obtenir. Les informations contenues dans cette section sont principalement prises des manuels par Ohring et Martin [32, 38, 39].

2.4.1 Science du vide

Pour déposer des couches minces par évaporation, il est nécessaire de réduire la pression dans la chambre de dépôt. Le but de la manoeuvre étant d'obtenir un libre parcours moyen du même ordre de grandeur que la taille du réacteur. Pour des raisons historiques, les unités les plus souvent utilisées en déposition ne sont pas les Pascals, mais bien les Bar et les Torr (ou mmHg). Un résumé des équivalences entre plusieurs unités de pression est présenté au tableau 2.1.

Tableau 2.1 Conversion entre différentes unités de pression [39, 40].

1 bar	1 Torr (mmHg)	1 atm	1 psi
10^5 Pa	133.3 Pa	$1.013 \cdot 10^5$ Pa	$6.895 \cdot 10^3$ Pa

Le libre parcours moyen (*mean free path*) est la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz avant d'entrer en collision avec une autre molécule et est exprimé par

$$\lambda_{mfp} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}, \quad (2.22)$$

$$\lambda_{mfp}[\text{cm}] = \frac{5 \times 10^{-3}}{P[\text{Torr}]}, \quad (2.23)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, d est le diamètre de collision de la molécule et p est la pression. La seconde expression présentée est une version simplifiée pour l'air à température pièce [41]. Afin de caractériser les régimes de vide dans un réacteur, on utilise habituellement le nombre de Knudsen, lequel est défini comme étant le ratio du libre parcours moyen sur la dimension caractéristique du système D_p (distance qui sera typiquement parcourue par les espèces), soit $\text{Kn} = \lambda_{mfp}/D_p$. Ce ratio correspond à un sur la moyenne de collisions que les particules subiront en parcourant cette distance. Pour des fins pratiques, on a défini 3 principaux régimes, soient

Tableau 2.2 Régimes de pression, collisions et nombre de Knudsen [32].

Régime	Collisions	Kn
Moléculaire	< 1	$\text{Kn} > 1$
Intermédiaire	1 à 100	$1 > \text{Kn} > 0.01$
Visqueux	> 100	$\text{Kn} < 0.01$

Cela signifie que pour atteindre un régime moléculaire avec un réacteur aux dimensions de

l'ordre du mètre, il faut pomper jusqu'à l'obtention d'une pression inférieure à 10^{-4} Torr. Cependant, si on considère qu'à une distance d'un libre parcours moyen, seulement 36% des espèces n'auront pas eu de collisions (figure 2.8b), il est préférable de descendre à des pressions encore plus faibles, soit 2×10^{-5} Torr dans notre cas (figure 2.8a).

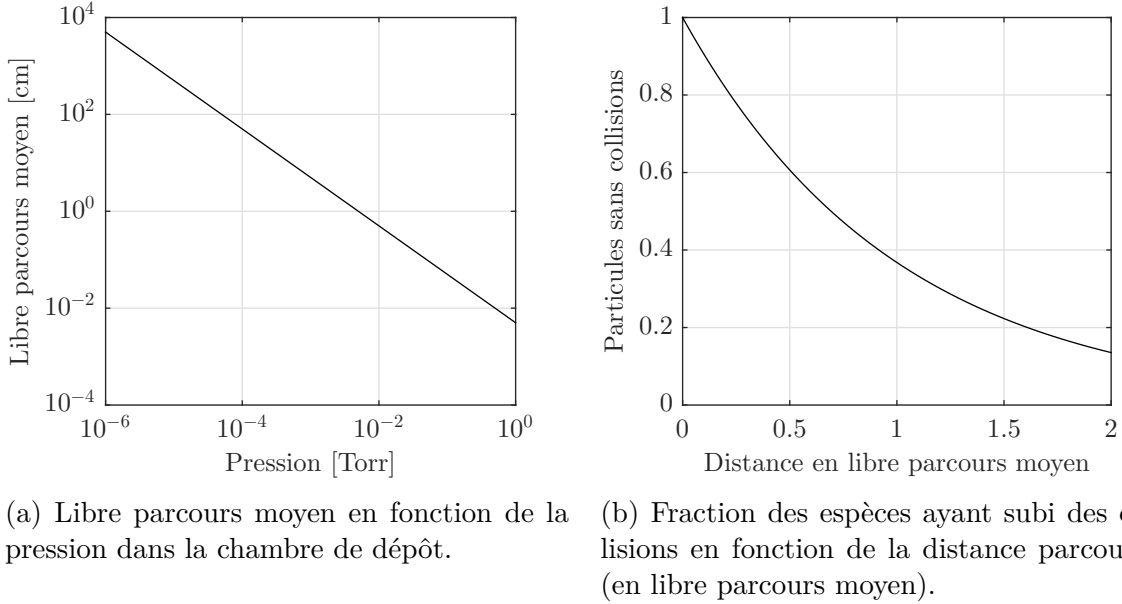


Figure 2.8 Pression, libre parcours moyen et collisions. Ces images sont inspirées de celles présentées dans *Practical Design and Production of Optical Thin Films* [41].

2.4.2 Méthodes physiques

Évaporation par faisceau d'électrons

Une méthode physique très répandue dans l'industrie est l'évaporation par faisceau d'électrons. Cette méthode est basée sur le fait que lorsqu'une espèce est suffisamment chauffée, elle passera son point de fusion, et s'ensuivra une certaine évaporation plus on s'approchera du point de vaporisation. Cette vapeur pourra ensuite se condenser sur la surface des substrats et des parois de la chambre de dépôt. Le coeur de cette méthode repose sur notre capacité à générer des électrons. La méthode généralement utilisée dans les évaporateurs à faisceau d'électrons est l'émission thermoélectronique. Cet effet a lieu lorsque l'on chauffe un métal au point où l'énergie thermique des électrons leur permet de s'échapper, générant ainsi un faisceau d'électrons. On peut calculer la densité de courant d'électrons ainsi produite à l'aide de la loi de Schottky, laquelle est en fait une accommodation de la loi de Richardson

pour tenir compte d'une amplification de l'émission thermoélectronique à l'aide d'un champ électrique ; c'est-à-dire

$$J(E, T, W) = A_G T^2 e^{\frac{-(W - \Delta W)}{k_B T}} \quad (2.24)$$

$$\Delta W = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.25)$$

$$A_G = \lambda_R \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} \quad (2.26)$$

où E est l'amplitude du champ électrique à la surface de l'émetteur d'électrons, T est sa température, k_B est la constante de Boltzmann, e est la charge élémentaire, m est la masse de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide, h est la constante de Planck, W est le travail de sortie de l'électrode et ΔW est la réduction du travail de sortie causée par le champ électrique et A_G est la constante de Richardson. $\lambda_R \approx 0.5$ est un facteur correctif dépendant du matériau. De cette loi on en déduit que plus l'émetteur d'électrons est chaud et plus le champ électrique est intense, plus le courant d'électrons sera élevé. Puisque les températures requises pour générer des électrons sont très élevées, le tungstène est un matériau de choix, généralement utilisé sous la forme d'un filament.

Puisque l'on veut éviter de déposer sur le filament, ce qui pourrait nuire au bon fonctionnement et à la stabilité du dépôt dans le temps, ce dernier est caché de la ligne de visée des espèces déposées. Le faisceau est redirigé vers le creuset d'évaporation à l'aide d'un champ magnétique [41]. Un schéma simple d'un évaporateur à faisceau d'électrons est présenté à la figure 2.9. Afin d'éviter une évaporation localisée, le faisceau est légèrement dévié à l'aide de champs électriques afin de balayer les matériaux dans le creuset. De cette manière on évite les changements dans la distribution du taux de dépôt dans la chambre [41].

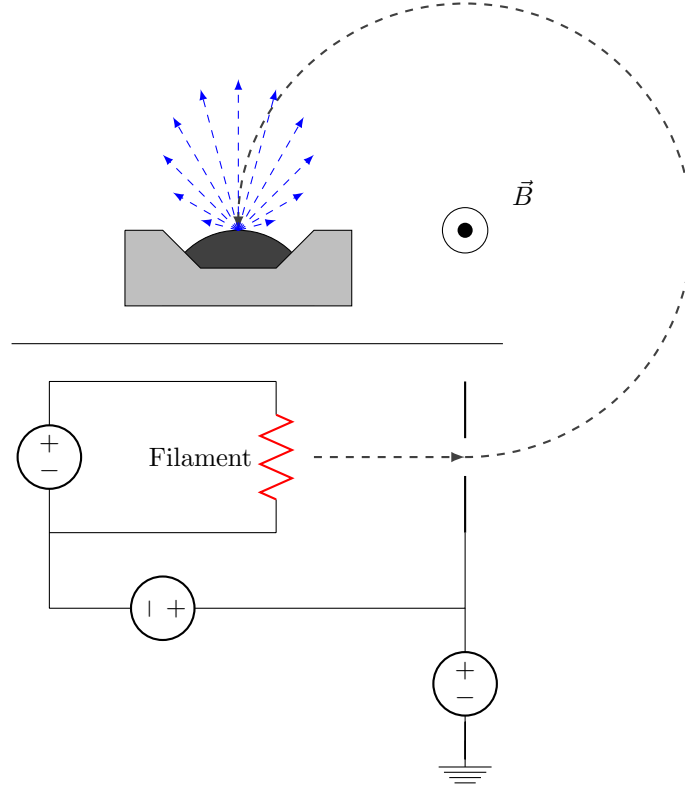


Figure 2.9 Schéma simplifié d'un évaporateur à faisceau d'électrons.

2.4.3 Méthodes chimiques

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD (*chemical vapour deposition*), quant à elles sont basées sur la réaction entre différents gaz. Le produit de cette réaction se condensera ensuite sur les surfaces du réacteur et les échantillons. Contrairement aux méthodes physiques, ce type de dépôt résulte en un meilleur recouvrement de surfaces hors de la ligne de visée à cause de sa non-directionnalité [38].

2.4.4 Assistance par faisceau d'ions

Puisque les polymères sont aisément endommagés par des températures trop élevées ($> 100^{\circ}\text{C}$), il est en pratique impossible de modifier les propriétés, telles que le stress résiduel et la densité, des couches minces déposées, à l'aide d'un recuit. La méthode de choix ici est le bombardement ionique. Il a été démontré qu'un bombardement à une énergie suffisante (dépendamment du matériau) permettait de modifier la microstructure des couches minces. Plusieurs diagrammes prenant en compte l'énergie par atome/molécule déposée et la température du substrat normalisée par rapport au point de fusion du matériau (T_{sub}/T_{fusion}) ont

été proposés, le plus récent ayant été publié par Anders [42]. Cependant, tel que mentionné par ce dernier, il est important de noter que ces diagrammes ne sont que des représentations très simplifiées des tendances des propriétés observées en fonctions d'un nombre très réduit de paramètres de dépôt. Il est également important de noter que cette représentation a été conçue pour les métaux et non pour les céramiques. Ce diagramme (figure 2.10) peut être utilisé pour essayer de prévoir l'effet de l'assistance ionique sur la microstructure des couches minces déposées. Comme on peut le constater, en advenant que la pression dans la chambre de dépôt reste assez basse pour ne pas contrebalancer l'effet des ions, ces derniers devraient densifier les couches déposées. Ces ions auront aussi pour effet de chauffer le substrat, changeant ainsi la variable T^* tout au long du dépôt. De plus, le fait de prétraiter le substrat par bombardement ionique permet d'obtenir une interface plus large et progressive améliorant grandement l'adhésion [43, 44].

On peut évaluer T^* à l'aide de

$$T_{\text{fusion}}T^* = T_{\text{sub}} + \frac{E_c + E_{\text{ionisation}} - \phi}{k_B N_{\text{déplacés}}}, \quad (2.27)$$

où T_{fusion} est le point de fusion des espèces déposées, T_{sub} est la température du substrat, E_c est l'énergie de cohésion du matériau, $E_{\text{ionisation}}$ est l'énergie d'ionisation des ions, ϕ est le travail de sortie de l'électron, $N_{\text{déplacés}}$ est le nombre d'atomes déplacés et k_B est la constante de Boltzmann. On peut également calculer l'énergie par atome déposé E_p et le paramètre d'énergie normalisé E^* à partir de

$$E_p = \bar{E}_i \frac{\Phi_i}{\Phi_n} \quad (2.28)$$

$$E^* = \frac{E_p}{E_c} \frac{m_i}{m_n}, \quad (2.29)$$

où \bar{E}_i est l'énergie moyenne des ions, Φ désigne un flux d'arrivée sur le substrat et m représente la masse des espèces. Les indices i et n ici font référence aux ions et aux espèces déposées, respectivement [42, 45]. Il est important de noter que T^* et E^* sont des paramètres normalisés et adimensionnels.

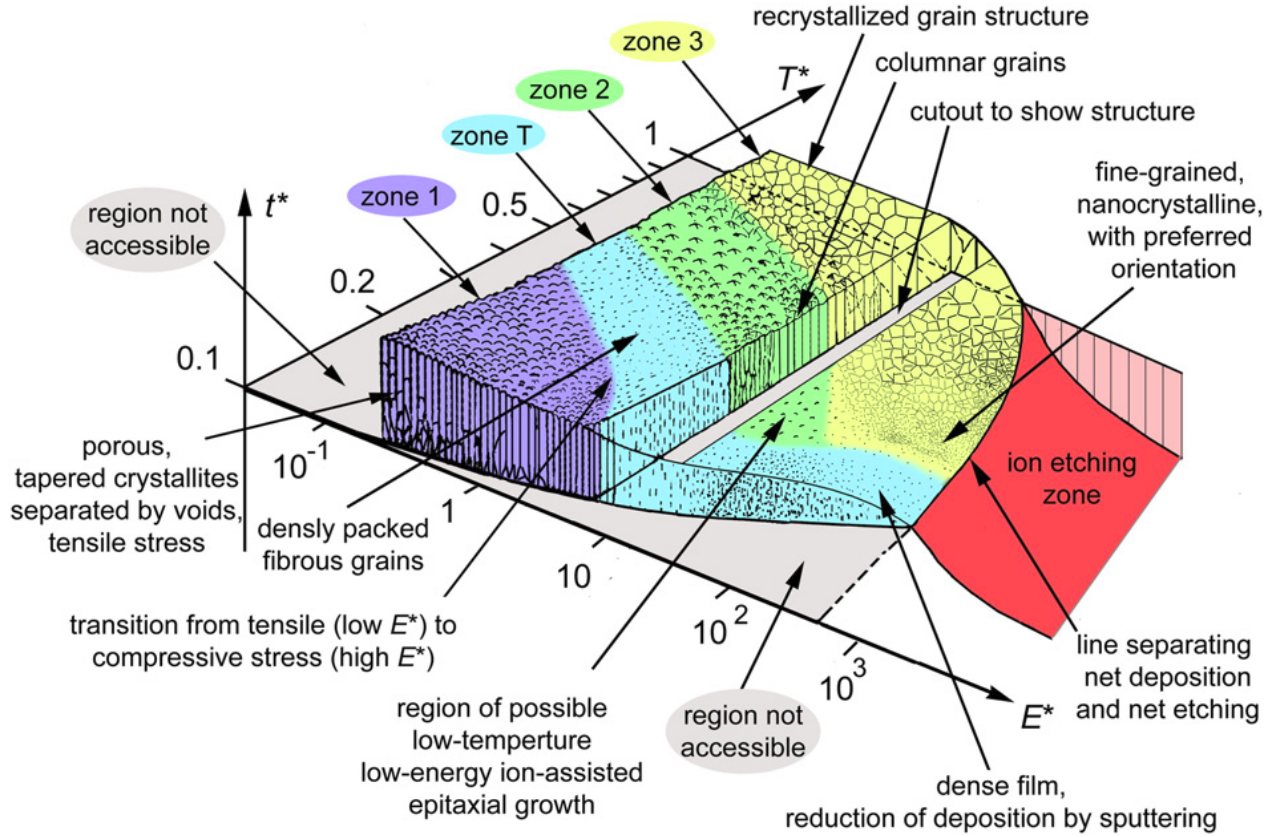


Figure 2.10 Diagramme de zones de structure amélioré proposé par Anders [42].

2.4.5 Distribution de la densité de courant d'ions

Une manière simple de modéliser la distribution du taux de dépôt [39] ou de la densité de courant d'ions d'une source ionique [46] est la relation en cosinus, soit

$$j(r, \zeta, \psi) = \frac{j_0 r_0^2}{r^2} \cos^m \zeta \cos \psi, \quad (2.30)$$

où $j_0 = j(r_0, 0, 0)$ est la densité de courant ionique (A/m^2) mesurée à une distance r_0 de la source, r est la distance par rapport à la source, ζ est l'angle par rapport à la normale, ψ est l'angle d'arrivée sur la surface et m est un exposant empirique décrivant l'élargissement de la distribution. Cette relation permet de décrire avec une précision adéquate bon nombre de sources, allant de sources ponctuelles à très directionnelles, en ajustant l'exposant m ; pour $m = 0$ on a une source ponctuelle isotrope. Elle est pertinente tant pour la modélisation de sources ioniques que pour des sources d'espèces à déposer, dans la mesure où la distribution a une symétrie axiale.

Cette distribution peut être utilisée pour des fins d'optimisation de l'uniformité des épaisseurs et autres propriétés des couches minces déposées dans des conditions données, en assumant un régime dans lequel les collisions sont négligeables (*free molecular flow*), soit à très basses pressions. Pour un cas simple, soit lorsque $m = 1$, il existe une solution analytique permettant une uniformité parfaite. Cette dernière consiste à placer la source ainsi que les échantillons de tangents à la surface d'une sphère et orientés vers son centre [39], tel que montré à la figure 2.11. C'est généralement cette configuration qui est utilisée pour déterminer l'emplacement d'une source d'évaporation par faisceau d'électrons par rapport à la calotte.

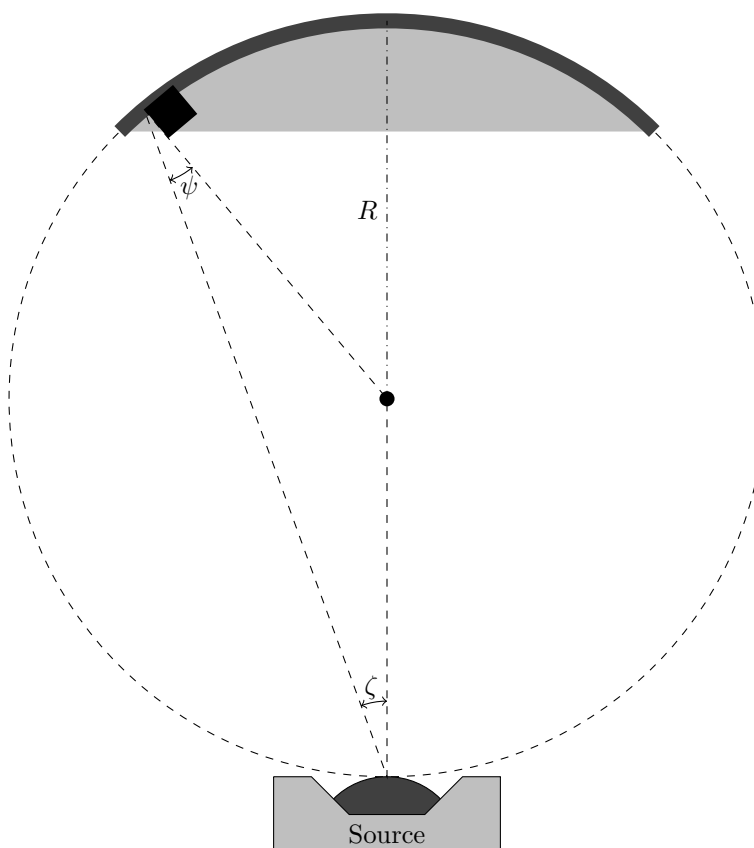


Figure 2.11 Schéma de la géométrie et de la position optimale de la calotte par rapport à la source.

Dans la situation non triviale où la source ne peut pas être placée au centre de l'axe de rotation, il peut être plus difficile d'optimiser sa position et son orientation. Une méthode plus détaillée a été développée pour notre réacteur par Marushka [47] afin d'optimiser la position de la source ionique dans le cas de substrats stationnaires et rotatifs, mais cette approche analytique atteint sa limite avec l'utilisation d'un masque de déposition. Pour

pallier ce problème, la distribution dans le cas stationnaire est utilisée, puis un masque est appliqué. Une moyenne radiale numérique est ensuite calculée pour obtenir la distribution avec rotation. Les équations détaillées convenant à chaque géométrie peuvent être dérivées à partir de l'équation 2.30. De manière générale, toute géométrie peut être calculée à l'aide des équations suivantes :

$$\mathbf{r}_{\text{source}} = r_0 \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix}, \quad (2.31)$$

$$\mathbf{r}_{\text{source-calotte}} = \mathbf{r}_{\text{calotte}} - \mathbf{r}_{\text{source}}, \quad (2.32)$$

$$\hat{\mathbf{r}}_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \\ \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \end{bmatrix}, \quad (2.33)$$

$$\cos \zeta = \frac{\hat{\mathbf{r}}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{r}_{\text{source-calotte}}}{|\mathbf{r}_{\text{source-calotte}}|}, \quad (2.34)$$

$$\cos \psi = \frac{\mathbf{r}_{\text{calotte}} \cdot \mathbf{r}_{\text{source-calotte}}}{|\mathbf{r}_{\text{calotte}}| |\mathbf{r}_{\text{source-calotte}}|}, \quad (2.35)$$

en advenant que l'on connaisse l'équation de la surface de la calotte ($\mathbf{r}_{\text{calotte}}$). Les paramètres A , B et C décrivent la position en x , y et z de la source (l'origine étant placée au centre de la sphère tangente à la calotte), alors que α et β décrivent son orientation (le schéma à la figure 2.12 permet de mieux comprendre ces paramètres). Pour une surface quelconque, il serait toujours possible de la décomposer en éléments de surface plans. Dans les cas habituels où la calotte est sphérique, la position de sa surface peut être décrite par :

$$\mathbf{r}_{\text{calotte}} = r_0 \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (2.36)$$

si on prend le centre de la sphère comme origine du système de coordonnées. Ces formules ont été utiles dans la modélisation et l'optimisation de l'uniformité des dépôts, principalement en ce qui a trait au taux de dépôt. Des corrélations ont également pu être établies entre la densité de courant ionique et le taux de dépôt, le module d'Young ainsi que l'aire de certains pics caractéristiques dans les infrarouges (voir chapitre 5).

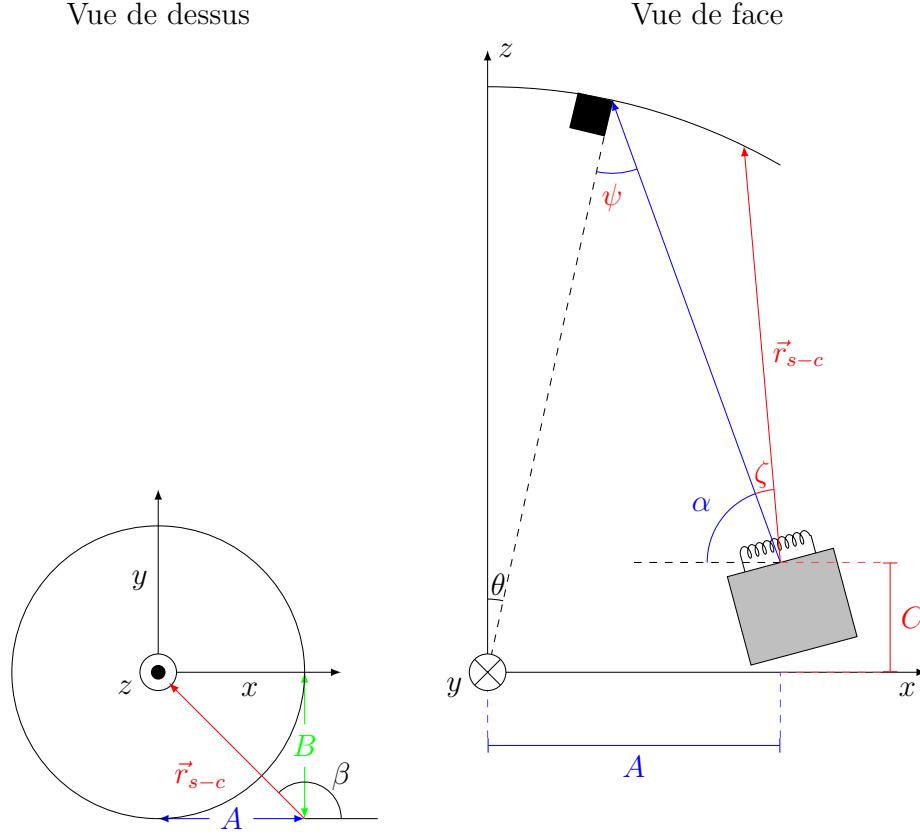


Figure 2.12 Schéma d'une source et d'une calotte sphérique.

2.5 Performance des couches optiques sur des substrats plastiques

Bien que l'introduction des lentilles de plastiques ait amené des bénéfices mentionnés précédemment, tels qu'un poids moindre et l'élimination du risque de blessures oculaires par fragments de verre, les différences en propriétés mécaniques, thermiques et hygroscopiques entre la lentille et les couches minces peuvent engendrer des défaillances mécaniques [12, 13, 15]. Ce problème est d'autant plus marqué en présence d'une faible interface plastique-revêtement, laquelle risque de céder facilement de résulter en la délamination des revêtements. L'adhésion peut être grandement améliorée à l'aide d'un traitement plasma de la surface de polymère [16]. Ce dernier aura pour effet d'augmenter la rugosité de surface, résultant en une transition plus graduelle du substrat vers les couches minces tout en augmentant la surface de contact entre ces deux matériaux.

2.5.1 Différences de propriétés mécaniques

Des matériaux ayant différents modules d'Young (E) n'auront pas la même réponse en déformation (ϵ) suite à l'application d'une contrainte (σ), soit

$$\sigma = \epsilon E. \quad (2.37)$$

Plus un matériau est rigide (E grand), moins il acceptera de déformation. Cependant, plus le matériau a une section étroite, moins de force sera nécessaire pour générer la même contrainte. Puisque les couches minces (rigides) sont sur un substrat épais et mou, lequel peut être déformé moyennant de faibles forces, les couches minces seront sujettes à de grandes déformations, résultant ainsi à des contraintes élevées. Dans le cas où ces contraintes dépassent les valeurs de la limite élastique en tension, des déformations permanentes surviennent. Pour des matériaux fragiles comme les couches minces inorganiques, la limite élastique correspond approximativement à la tension maximale à la rupture, à laquelle des fissures apparaîtront. Dans le cas où le substrat est plié de manière à induire des contraintes en compression dans les couches minces, l'énergie peut se dissiper sous forme de délamination, lorsqu'elle est suffisante pour briser l'adhésion entre la couche et le substrat.

Un gradient élevé de module d'Young peut également favoriser l'apparition de contraintes élevées lorsque l'on appuie ou que l'on raye les couches minces. Des simulations par éléments finis d'une indentation sur un échantillon composé d'une couche mince sur substrat de CR-39 montrent la distribution des contraintes en cisaillement (figure 2.13). On observe que pour une couche mince très rigide ($E_f = 70$ GPa) sur un substrat mou ($E = 3.7$ GPa), les contraintes maximales en cisaillement sont situées à l'interface et sont de 1500 MPa. Pour ce qui est d'une couche à faible module d'Young (8 GPa), les contraintes sont mieux réparties dans la couche et dans le substrat, et le maximum atteint est de 325 MPa.

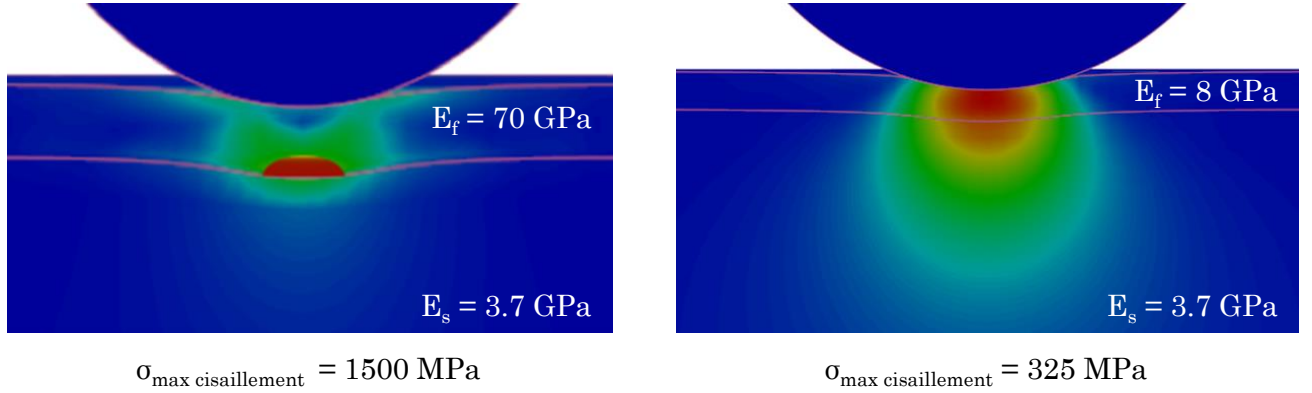


Figure 2.13 Profil des contraintes lors d'une indentation, gracieuseté de Michael Laberge.

2.5.2 Variations thermiques

Les variations thermiques peuvent influencer les couches minces de plusieurs façons, soit en faisant varier leur contrainte, soit en modifiant leur composition chimique. Puisque cette dernière option n'arrive pas à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du substrat de CR-39 (environ 120°C), elle ne sera pas abordée. Pour ce qui est de la génération de contraintes, une différence en coefficient d'expansion thermique entre la/les couche(s) mince(s) et le substrat peut engendrer des contraintes thermiques, lesquelles sont proportionnelles à cette différence et au module d'Young de la couche, soit

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T, \quad (2.38)$$

où α désigne le coefficient d'expansion thermique linéaire, ν_f est le coefficient de Poisson et ΔT est la variation de température par rapport à la température de référence (température pièce d'environ 20-25°C dans notre cas).

Pour des couches minces diélectriques, lesquelles ont des coefficients d'expansion thermique très faible (voir table 2.3), déposées sur substrat de polymères ayant de hauts coefficients d'expansion ($\approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour le CR-39 [3]), les contraintes dépendront principalement de l'expansion du substrat et du module d'Young de la couche mince, donc puisque $\alpha_s \gg \alpha_f$,

$$\sigma_f \approx \frac{E_f}{1 - \nu_f} \alpha_s \Delta T. \quad (2.39)$$

Tableau 2.3 Propriétés de divers matériaux diélectriques issues de la littérature.

Matériau	E [GPa]	H [GPa]	α [K ⁻¹]	ν	Référence
Nb ₂ O ₅	125	6	4.9×10^{-6}	0.22	[23]
Ta ₂ O ₅	133	7	4.4×10^{-6}	0.27	[23]
SiO ₂	87	9.5	2.1×10^{-6}	0.11	[23]
SiO ₂			0.38×10^{-6}		[24]
SiO ₂	86		3.1×10^{-6}		[25]
SiO ₂	75		0.55×10^{-6}	0.16	[26]
SiO ₂	72			0.17	[27]

2.5.3 Variations hygroscopiques et solution saline

Pour ce qui est des variations hygroscopiques, elles aussi ont tendance à faire gonfler les matériaux [48, 49] et donc une expression analogue à l'équation 2.39 sera utilisée, mais on remplacera T par l'humidité relative. Il a été montré dans la littérature [3] que des cycles en humidité relative causaient des fissures dans les couches minces. Ceci peut être expliqué par les variations de contraintes causées par l'humidité, provenant de l'écart entre les coefficients d'expansions des matériaux. De plus, l'absorption d'eau ($n = 1.33$) par un matériau se trouve à augmenter son indice de réfraction effectif en remplissant des porosités ($n = 1$), ce qui peut causer un décalage dans la réponse spectrale de l'empilement et donc changer sa couleur et nuire à sa performance. Il est également possible que l'eau contienne des minéraux, tels des sels, ou des hydrocarbures susceptibles de ternir les couches minces en se logeant dans ses porosités. Ces derniers, en plus de modifier l'indice effectif, peuvent faire diffuser la lumière et ainsi nuire grandement à la performance optique des filtres et au confort de l'utilisateur. Il est donc généralement préférable de réduire le plus possible la propension des couches minces à absorber l'eau, pour des raisons mécaniques et optiques.

2.5.4 Radiations ultraviolettes

Les radiations ultraviolettes sont des radiations ionisantes, car elles sont assez énergétiques pour briser des liaisons chimiques dans des molécules. Le soleil nous expose tous les jours à une certaine plage de longueur d'onde, les plus énergétiques étant à environ 280 nm ou 4.39 eV au niveau de la mer, les autres plus énergétiques étant filtrées par l'atmosphère (figure 2.14). Les liens chimiques ayant des énergies de liaison inférieures à l'énergie des photons incidents sont donc susceptibles d'être rompus lorsqu'exposés au soleil. Ces énergies ne risquent pas d'endommager les matériaux inorganiques, mais peuvent s'attaquer aux liens organiques, lesquels sont plus faibles. Une liste des énergies de certaines liaisons est présentée à la table 2.4.

Ceci signifie que les lentilles de polymères subiront d'importantes modifications [50], lesquelles varieront en fonction de la profondeur de pénétration des UV. Cette variation engendrera une courbure et donc des contraintes dans les couches minces. Il est également possible que les UV endommagent les couches minces hybrides, puisque c'est une des méthodes populaires pour en faire le traitement, de même que le recuit [51, 52].

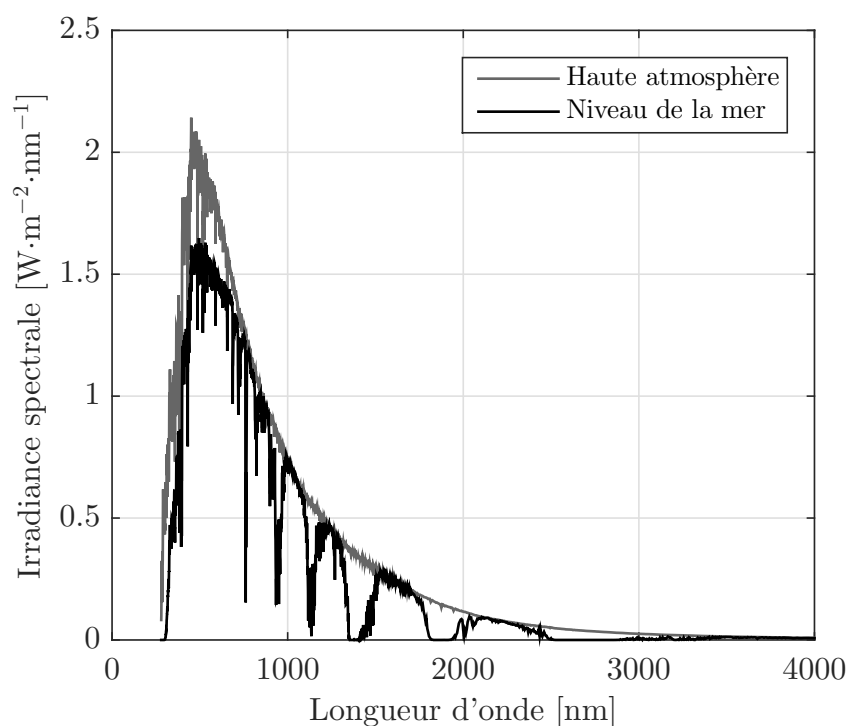


Figure 2.14 Spectre solaire en haute atmosphère et au niveau de la mer selon le standard ASTM G173 [53].

Tableau 2.4 Énergies de dissociation de certaines liaisons.

Bond	E [eV]	Reference
C-O	11.40	[54]
Si-O	8.18	[54]
C-C	6.23	[54]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	5.84	[55]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)_3$	5.28	[55]
Si-C	4.46	[54]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{CH}_3$	4.12	[55]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_3$	4.04	[55]
$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3$	3.85	[55]
C-H	3.46	[54, 56]
Si-H	3.06	[54, 56]

CHAPITRE 3 Méthodologie expérimentale

Dans cette section, les méthodes utilisées afin de créer, tester et caractériser les échantillons seront abordées.

3.1 Système de dépôt

Afin de déposer les couches minces, le système utilisé fut un BOXER Pro de Leybold Optics. Celui-ci est équipé d'un évaporateur à faisceau d'électrons et d'une source ionique end-Hall. Les matériaux évaporés ici seront des diélectriques, plus précisément du SiO_2 et ZrO_2 . Ces derniers seront déposés avec et sans assistance ionique afin d'avoir plusieurs standards inorganiques pour des fins de comparaison. Les matériaux hybrides, quant à eux, seront à base de précurseurs organosiliciés, soit de l'OMCTS 98% (figure 3.1a) et du decamethyltetrasiloxane (DMTS) 97% (figure 3.1b) ¹. Ceux-ci proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich ². Afin de faire des hybrides à hauts indices, une codéposition de ZrO_2 avec du DMTS et assistance ionique a été utilisée, créant ainsi un mélange.

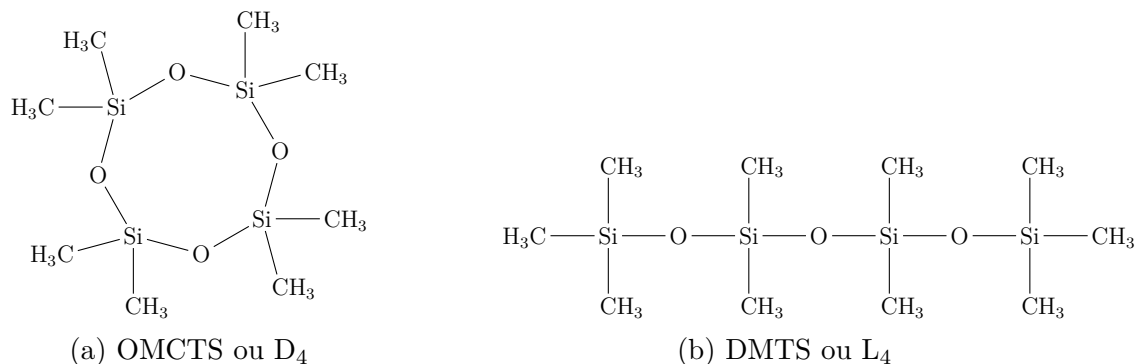


Figure 3.1 Précurseurs organosiliciés utilisés lors du projet.

1. Il s'avère que l'OMCTS soit toxique pour certains animaux aquatiques, même en très petites concentrations [57]. Notre partenaire industriel a donc dû changer le précurseur pour le DMTS.

2. <http://www.sigmaaldrich.com/>

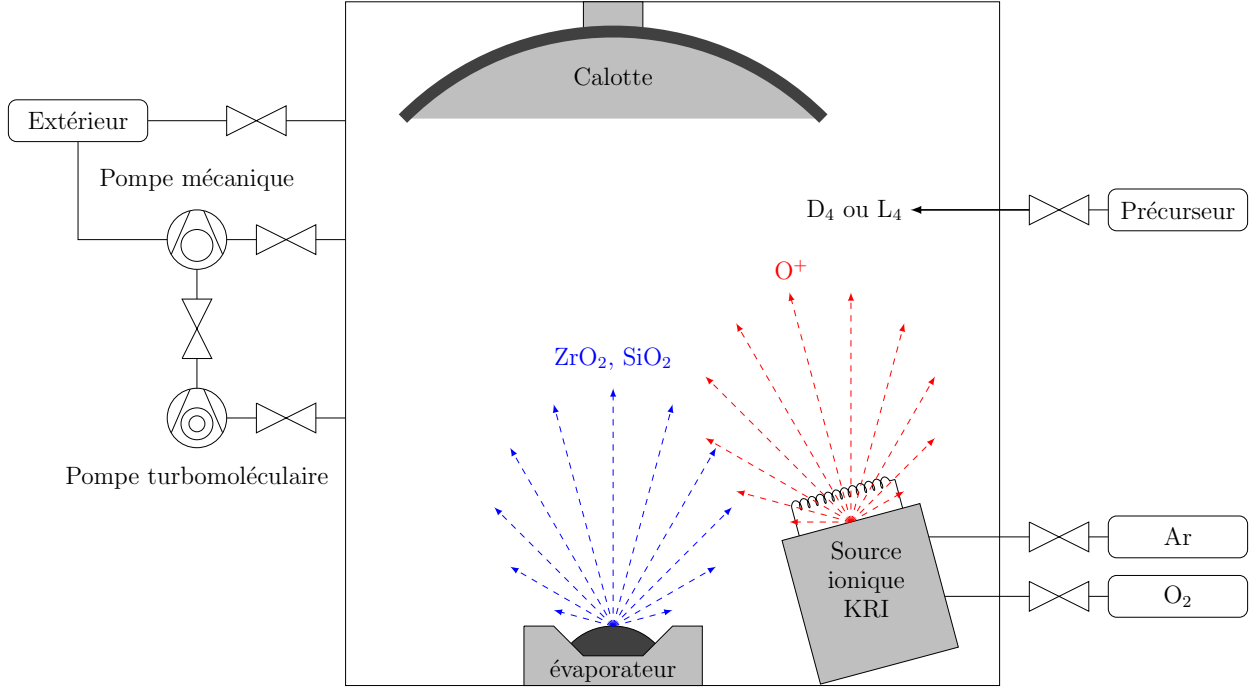


Figure 3.2 Schéma du système de dépôt et des accessoires utilisés.

La source ionique end-Hall

La source utilisée lors de ce projet est une source end-Hall 1000 de KRI³. Le haut courant d'ions à faible énergie ($E < 1$ keV) rend ce type de source particulièrement intéressant pour la déposition de couches minces [58, 59, 44, 46].

Le fonctionnement de cette source passe par l'ionisation d'un gaz à l'aide d'une décharge entre l'anode et la cathode. Les électrons émis par le filament (cathode) par effet Richardson sont accélérés vers l'anode à fort biais positif, alors qu'une partie d'entre eux se dirige vers le reste de la chambre afin d'éviter que les substrats se chargent positivement durant le procédé. Les électrons entrent en contact avec le gaz injecté lors de leur périple vers l'anode, ce qui l'ionise et crée donc aussi des électrons secondaires (I_{sec}). Ces ions sont ensuite repoussés de l'anode par les forces électrostatiques en plus d'avoir déjà une vitesse initiale à l'entrée. Le courant d'anode (I_a), aussi appelé courant de décharge est intimement lié au courant d'émission, puisqu'ils partagent une grande partie de leurs électrons. En fait, le courant d'émission est généralement légèrement supérieur au courant de décharge, soit $I_{emiss} = (1 + k)I_a$ où généralement $0 < k < 0.1$. Un schéma illustrant le fonctionnement de la source est présenté à la figure 3.3. La présence du champ magnétique aide à garder la vitesse des

3. <http://www.ionsources.com/>

particules chargées parallèle à l'axe de ce dernier et permet de limiter la dispersion du faisceau, on augmente ainsi la densité de courant ionique dans la région directement en face du faisceau au dépens de celle à des angles plus écartés de la normale, donnant ainsi une distribution en cosinus (voir section 2.4.5). Le nom *end-Hall* vient de la présence de l'aimant au bout duquel on injecte les gaz.

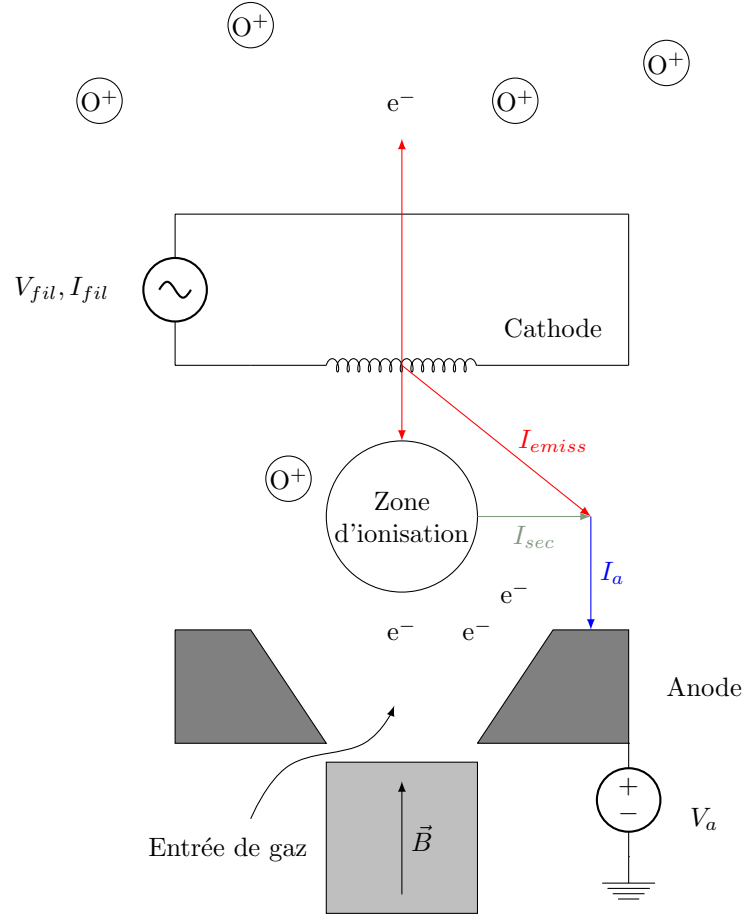


Figure 3.3 Schéma d'une source ionique de type end-Hall.

3.1.1 Caractérisation de l'uniformité des dépôts

Afin de caractériser l'uniformité du procédé de déposition dans le cadre d'un autre projet, différents dépôts furent réalisés avec pour objectif de déterminer l'effet de divers paramètres sur les propriétés des couches déposées, dont leur épaisseur, leurs propriétés optiques et mécaniques. Cette partie du projet fut réalisée en partie à polytechnique dans le BOXER et principalement chez Essilor dans divers de leurs réacteurs. De manière générale les échantillons furent disposés selon les configurations présentées à la figure 3.4. Les positions plus

exactes de la calotte et de la source ionique ont été mesurées et utilisées lors de la caractérisation des réacteurs. Ces informations ont ensuite été utilisées afin d'obtenir les coefficients de la distribution en cosinus décrite à la section 2.4.5. Puisque notre partenaire industriel utilise un piège Meissner (qui consiste en une surface très froide (environ -140°C dans notre cas) servant à condenser la vapeur d'eau, accélérant ainsi grandement la vitesse de pompage), certains dépôts seront fait en activant ce dernier afin d'évaluer son effet sur la distribution des propriétés des échantillons déposés.

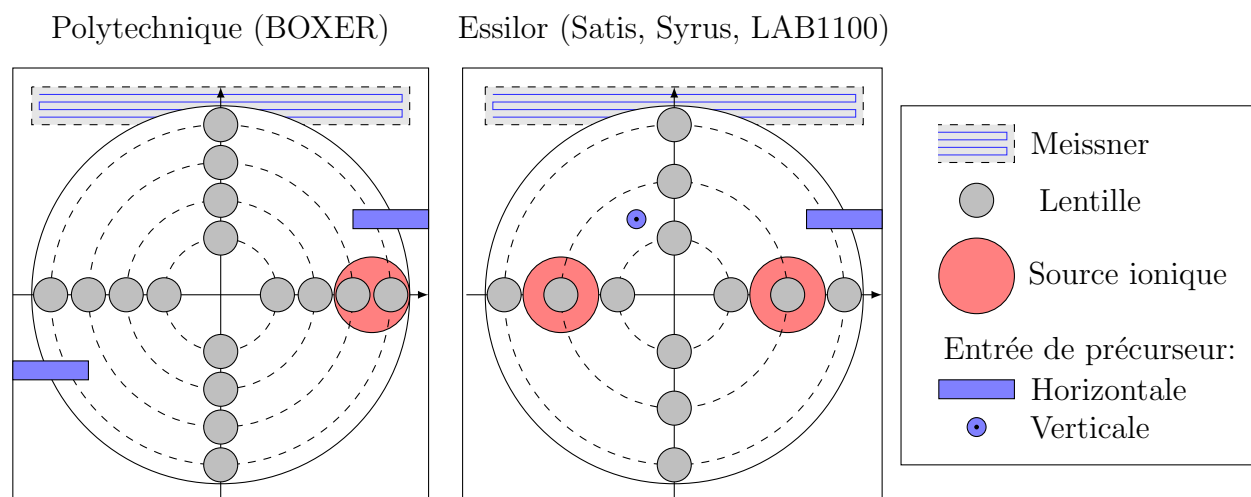


Figure 3.4 Position de divers items dans les chambres de dépôt utilisées.

3.2 Tests de stabilité

Afin d'évaluer la performance de matériaux et produits avant d'être mis sur le marché, il est pertinent de faire des tests de vieillissement. Ces tests doivent remplir plusieurs conditions, lesquelles sont qu'ils doivent

- être représentatifs de la réalité ;
- être reproductibles et bien contrôlés ;
- être simples (minimiser le nombre de variables en jeu permet de mieux cerner leur effet) ;
- être réalisables dans un temps raisonnable et
- permettre de discriminer les échantillons les plus performants des moins performants.

Il est possible que tous ces points ne soient pas parfaitement respectés et qu'il faille faire des compromis. Par exemple, si le test est représentatif de la réalité, mais qu'il ne permet pas de discriminer les échantillons pour une durée raisonnable, il peut être justifiable de le rendre plus agressif. Le schéma à la figure 3.5 illustre la démarche employée lors du choix des

conditions de tests. Les conditions initiales employées furent inspirées des tests standardisés pour évaluer la durabilité environnementale des revêtements optiques [60]. La suite de la démarche s'inspire des lignes directrices retrouvées dans le guide du département de la défense américaine [61]. Cette section couvrira la méthodologie associée aux tests de variations thermiques, hygroscopiques, à l'exposition prolongée aux radiations ultraviolettes ainsi qu'au test de l'immersion dans une solution saline.

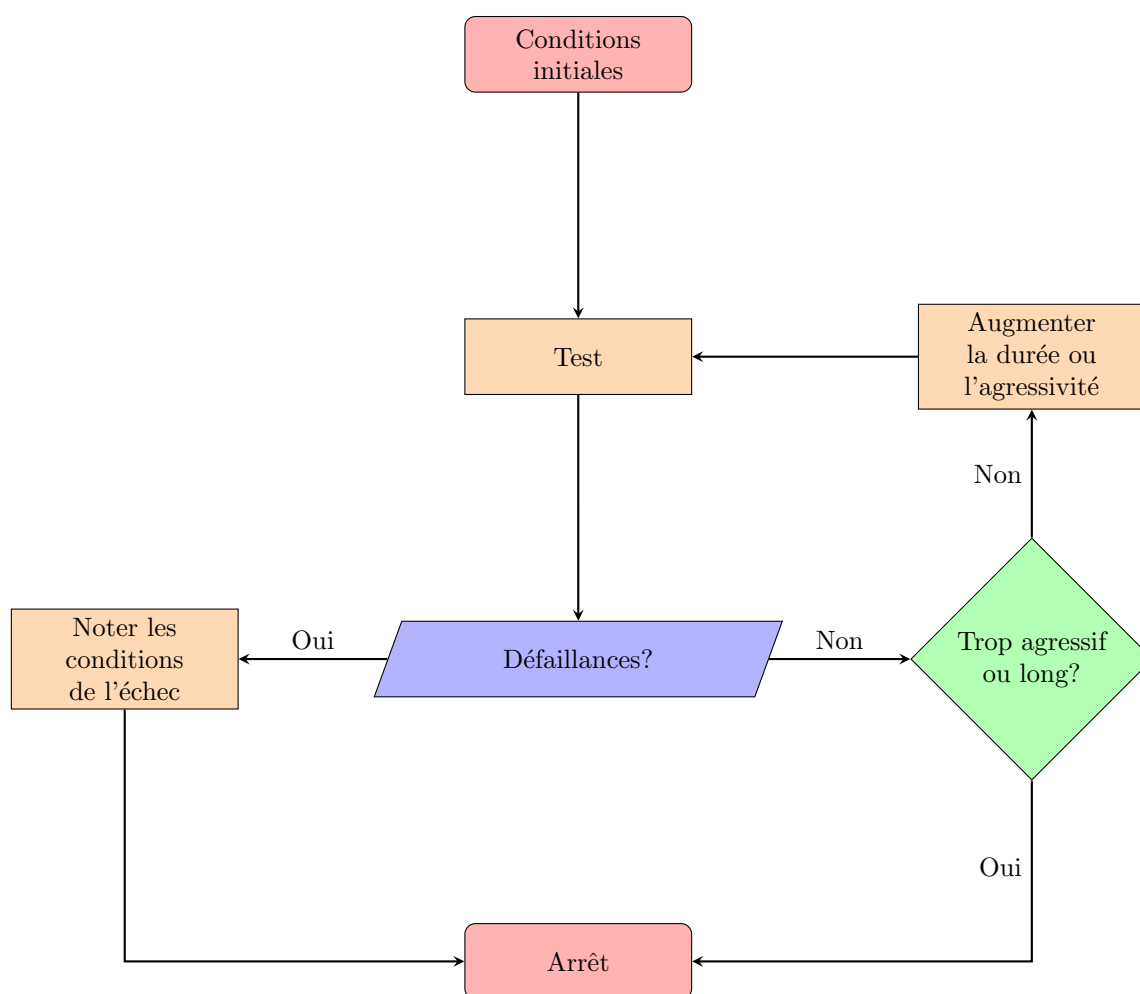


Figure 3.5 Organigramme de la démarche du choix des conditions des tests environnementaux.

3.2.1 Variations thermiques

Idéalement, des mesures de diffusion en faisant varier la température de façon continue de température pièce à la température de transition du substrat permettraient de voir la progression de la dégradation des couches *in situ*. En pratique, plusieurs échantillons doivent être analysés et le temps étant limité, une approche consistant à faire varier la température

de 50°C à 110°C par bond de 10°C/h a été favorisée. Les échantillons furent analysés visuellement (à l'aide d'un microscope optique Zeiss en grossissement 5x), le critère d'échec étant l'apparition de craques. Une autre manière plus quantitative de caractériser les échantillons est par des mesures de diffusion (voir section 3.3.1).

3.2.2 Variations hygroscopiques

Pour ce test, l'idée est similaire au test de variations thermiques, mais dans un environnement saturé en humidité. Étant donné que l'humidité varie beaucoup plus que la température, pouvant aisément passer de 0% près d'une source de chaleur tel un radiateur à 100% dans une salle de bain pendant une douche chaude, il n'est pas nécessairement pertinent ici de tester à plusieurs taux d'humidité relative autres que 0% et 100%. De plus, afin d'accélérer la diffusion de la vapeur d'eau dans les échantillons, les tests furent exécutés à 60°C et 80°C pour une durée de 2h à chacune des conditions. Le montage utilisé consiste d'un bocal fermé contenant de l'eau, installé sur une plaque chauffante (figure 3.6). Une fois la température voulue atteinte, les échantillons sont insérés dans l'enceinte et le test est lancé pour une durée prédéterminée, soit 2h dans ce cas-ci.

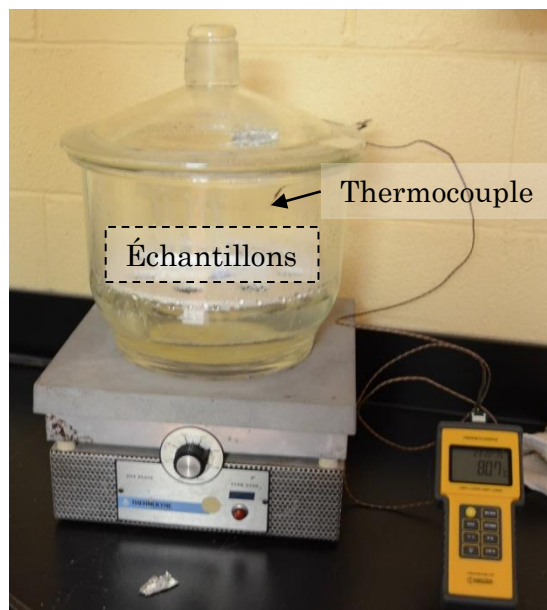


Figure 3.6 Photo du montage pour le test d'humidité.

3.2.3 Irradiation solaire

Afin de tester la stabilité des échantillons suite à l'exposition à des radiations ultraviolettes, un simulateur solaire *Suntest Heraeus CPS+* fut utilisé. Les échantillons furent typiquement exposés pour une durée de 200 heures à une intensité de 260 W/m^2 . Cette intensité peut sembler faible comparée à l'intensité solaire d'environ 1000 W/m^2 , mais elle a été choisie afin de reproduire l'intensité dans la région ultraviolette du spectre à environ 30 W/m^2 pour la région de 300 à 400 nm (figure 3.7), laquelle est la plus dommageable.

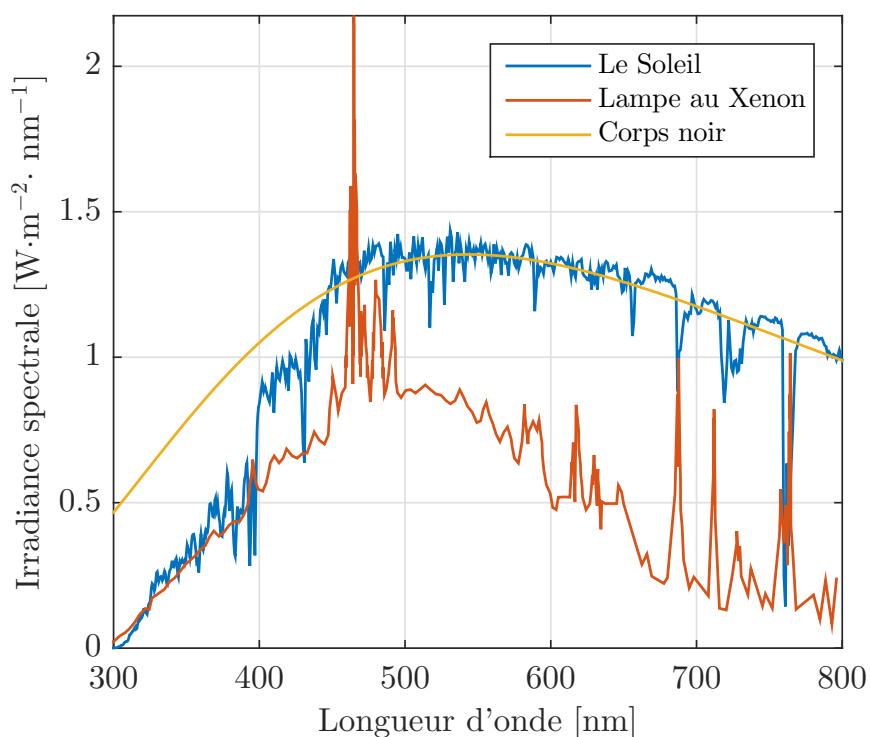


Figure 3.7 Simulateur solaire comparé à l'irradiation spectrale du soleil et d'un corps noir.

3.2.4 Solution saline

Le test de la solution saline se déroule selon un protocole semblable à celui utilisé chez Essilor. Ce dernier consiste en une solution de NaCl à 200 g/L, chauffée à 50°C . Cette température est atteinte à l'aide de la même étuve que lors du test de variations thermiques (section 3.2.1) et est maintenue pour une durée de 20 minutes. Par la suite, les échantillons sont rincés et mesurés par ellipsométrie dans le cas des couches seules, et par spectrophotométrie dans le cas des couches antireflets. Le but ici est de vérifier si les propriétés optiques des couches simples restent stables et si les empilements gardent une couleur stable et ne diffusent pas la

lumière. Dans le cas où le test n'est pas concluant, les conditions sont modifiées et la même solution saline est portée à ébullition pour une durée de 5 minutes, ce qui correspond aux conditions du test standardisé ISO9211-4 [60], mais avec une plus grande concentration de sel.

3.3 Caractérisation des propriétés des matériaux

Cette section couvre les différentes méthodes utilisées lors du projet afin de caractériser les propriétés optiques, mécaniques ainsi que les contraintes des couches minces déposées.

3.3.1 Propriétés optiques

Ellipsométrie

Tous les échantillons ont été caractérisés optiquement par ellipsométrie, technique de choix pour extraire les propriétés optiques (n et k) ainsi que l'épaisseur des couches. Cette technique sophistiquée consiste à illuminer un échantillon à l'aide d'un faisceau de lumière de polarisation connue, puis de mesurer l'intensité et l'angle de la polarisation après réflexion. L'ellipsométrie a l'avantage de ne pas être sensible aux fluctuations du faisceau de lumière ni à la diffusion (le signal doit tout de même être mesurable), puisqu'elle utilise un ratio d'intensité. De plus, la phase est très sensible aux petites variations d'épaisseur. Ceci rend l'ellipsométrie très avantageuse à comparée à la spectrophotométrie, sauf pour ce qui est des mesures d'absorption lorsque k est très faible. Pour parer à ce problème, des mesures en transmission peuvent être incluses lors de la modélisation. L'équation générale de l'ellipsométrie est décrite par le ratio des réflexions polarisées s (perpendiculaire au plan d'incidence, de l'allemand *senkrecht*) et p (parallèle au plan d'incidence), soit

$$\rho = -\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (3.1)$$

$$\Psi = \arctan |\rho| \quad (3.2)$$

$$\Delta = -i \cdot \ln \frac{\rho}{|\rho|} \quad (3.3)$$

où r_s et r_p sont les réflectivités de l'échantillon en polarisation s et p , respectivement. Puisque ce ratio donne un nombre complexe, il est représenté avec une amplitude donnée par $\tan(\Psi)$ et une phase Δ . La tangente permet de ramener les valeurs dans un espace fini pour les cas où le dénominateur tend vers zéro. Un exemple de l'effet de l'angle d'incidence de la mesure sur la réflexion et les angles ellipsométriques est présenté à la figure 3.8. On peut observer un changement important de phase (Δ) à l'angle de Brewster (θ_B), ainsi qu'une réflexion nulle

pour la polarisation p . Les différences spectrales pour des mesures prises pour des angles plus petits et plus grands que θ_B apportent plus d'informations sur les propriétés optiques de l'échantillon, c'est pour cette raison que les mesures ellipsométriques sont généralement faites pour des angles d'incidence de 45° à 75° . Cette plage couvre ainsi des indices de $1 < n < 3.7$, et donc tous les matériaux diélectriques.

Les instruments utilisés furent des ellipsomètres VASE RC2 UV-Vis-NIR et IRVASE de J. A. Woollam. Ces instruments permettent de couvrir une plage de 193 à 1 700 nm et de 1 500 à 25 000 nm respectivement, permettant ainsi une caractérisation dans le spectre visible laquelle est ensuite utilisée lors du design des filtres interférentiels, et une caractérisation chimique à l'aide de divers pics d'absorption dans les infrarouges (voir tableau 3.1).

Afin d'obtenir des bonnes mesures, il est important d'éliminer les réflexions sur la face arrière. Ces dernières peuvent être partiellement cohérentes avec les réflexions aux autres interfaces, ce qui complexifie grandement l'analyse. Pour éliminer ces réflexions, il faut soit rendre diffuse la face arrière ou choisir un substrat opaque. Pour des substrats ayant un indice proche de 1.5, la méthode du ruban adhésif⁴ est simple et efficace. Il est aussi possible de rendre cette face rugueuse en la bombardant d'un jet de sable [62, 63].

Le substrat de choix pour la caractérisation est le silicium, puisqu'il est opaque dans la partie visible du spectre et a un très grand contraste d'indice de réfraction avec tous les diélectriques utilisés. Par contre, puisqu'il est transparent dans les infrarouges, des gaufres dopés p à la face arrière diffuse sont utilisés. Le dopage augmente la conductivité du silicium et ajoute la présence d'un oscillateur de Drude, lequel augmente grandement l'absorption plus on va vers les infrarouges lointains.

4. Il est important ici de choisir un ruban adhésif au fini mat ou diffus.

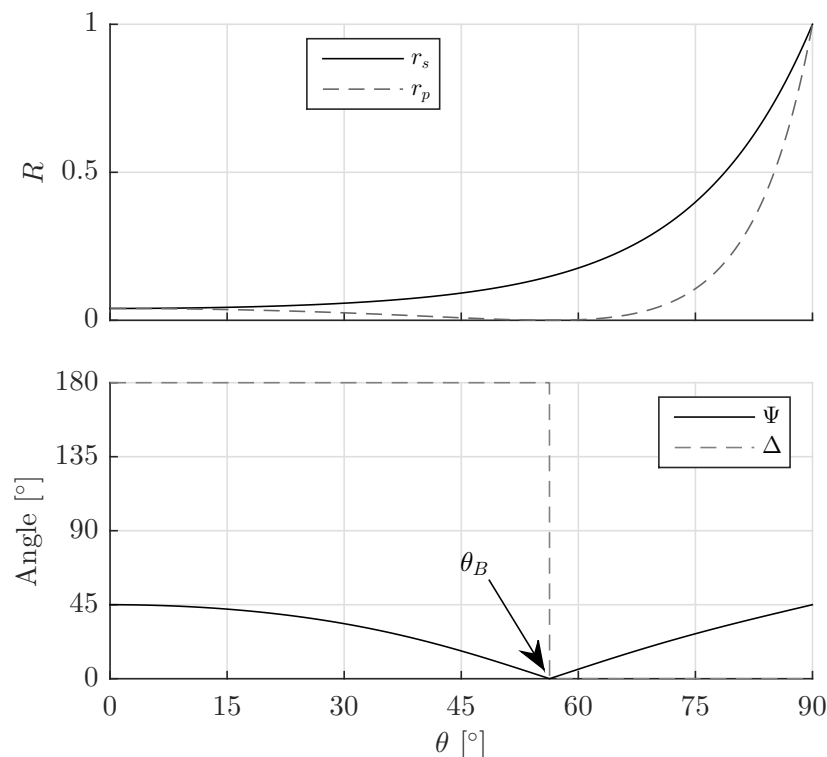


Figure 3.8 Effet de l'angle d'incidence sur la réflexion et les angles ellipsométriques (Ψ et Δ) à une longueur d'onde pour $n = 1.5$. On remarque la présence d'un minimum de réflexion en polarisation p à l'angle de Brewster (θ_B) ainsi qu'un changement drastique de la phase Δ , relié à un changement de signe de ρ .

Tableau 3.1 Divers pics mesurés par FTIR (Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier). Ces valeurs sont tirées de l'article de Grill en 2003 [17].

Pic	Mode	Position [cm^{-1}]
Cage SiO_2	ν^a Si–O–Si	1140
Réseau SiO_2	ν^a Si–O–Si	1065
$\text{Si}(\text{CH}_3)_x$	δ^s C–H ₃	1412
Si–CH ₂ –Si	δ C–H ₂	1461
sp^3 CH ₂	ν^a C–H ₂	2932
sp^3 CH ₃	ν^a C–H ₃	2968
OH Zone (eau)	ν^a OH	3400

Spectrophotométrie

Afin de mesurer la transmission des échantillons, des mesures furent effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre lambda1050 de Perkin Elmer avec une sphère d'intégration munie d'un détecteur de InGaAs et d'un photomultiplicateur.

Le même instrument peut également être utilisé pour faire des mesures de diffusion (H , *haze*) des échantillons. Pour ce faire, on fait l'acquisition de la transmission totale (T_{tot}) de l'échantillon à l'aide d'une sphère d'intégration. Ensuite, une autre mesure est effectuée, cette fois-ci en éliminant la transmission directe à l'aide d'un piège à lumière (*light trap*), obtenant ainsi la transmission diffuse (T_{diff}). Le schéma présenté à la figure 3.9 illustre l'acquisition des transmissions totales et diffuses. En comparant l'intensité de ces deux mesures, on obtient la diffusion, soit

$$\text{Haze} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T_{diff}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T_{Tot}(\lambda) d\lambda}, \quad (3.4)$$

où $\lambda_1 = 380$ nm et $\lambda_2 = 780$ nm.

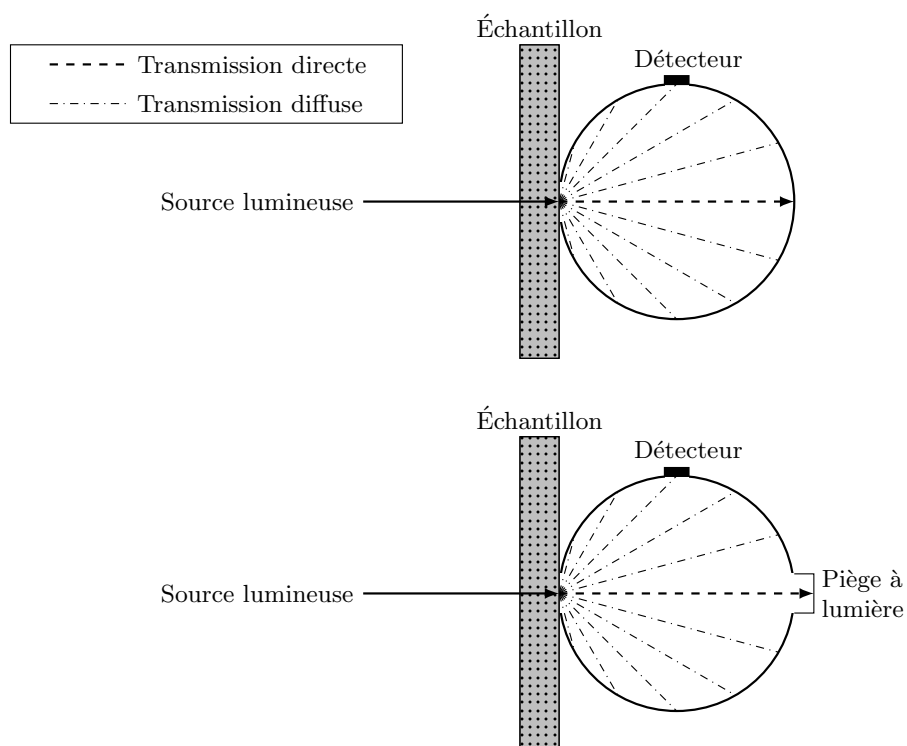


Figure 3.9 Schéma illustrant la procédure pour mesurer la diffusion des échantillons.

Colorimétrie

Étant donné que l'oeil humain n'a pas une sensibilité égale à chaque longueur d'onde, il n'est pas nécessaire de viser, dans le cas d'un filtre antireflet, une réflexion nulle sur toute la plage correspondant à la lumière visible, soit de 380 à 780 nm. En utilisant l'espace de couleur

XYZ établi par la Commission Internationale des Éclairages (CIE) en 1931 [64], on peut donner un poids plus important aux longueurs d'onde les mieux perçues par l'oeil humain⁵. En combinant un illuminant $S(\lambda)$ (figure 3.10) avec une fonction de transfert de lumière d'un objet $f(\lambda)$ (cette fonction dans notre cas sera la réflectance $R(\lambda)$), on obtient le stimulus $\phi(\lambda) = S(\lambda) \cdot f(\lambda)$. À l'aide de ce stimulus et des fonctions colorimétriques de l'oeil humain (figure 3.11), on peut ainsi quantifier la couleur et son intensité perçue avec

$$X = k \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

$$Y = k \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

$$Z = k \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

$$k = 100 / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad (3.8)$$

où λ_1 et λ_2 sont 380 nm et 780 nm, respectivement. Une fois ces valeurs calculées, il est possible de les convertir en paramètres *RGB* à l'aide d'une matrice de transformation [64] et de visualiser la couleur à l'aide d'un ordinateur. Afin de simplifier les coordonnées colorimétriques, on peut convertir l'espace XYZ en *xyY*, où *xy* correspond à la teinte et à la saturation, et *Y* est la luminosité. La conversion de ces coordonnées se fait comme suit :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (3.9)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (3.10)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (3.11)$$

La notation *xyY* est particulièrement utile ici, car on peut caractériser la couleur à l'aide de *xy* (puisque $x + y + z = 1$) sur le diagramme de chromacité (figure 3.12) et l'intensité perçue à l'aide de *Y*. Toutes ces options étaient disponibles dans *OpenFilters* [66], soit le logiciel utilisé pour le design et l'optimisation des filtres conçus pour ce projet.

Ce système colorimétrique peut également être utilisé afin de calculer la différence de couleur entre deux échantillons ou après certains tests environnementaux. On peut ainsi évaluer si un changement ou une différence spectrale peut être identifiable par un utilisateur. Par contre, l'espace de couleur *xyY* n'est pas uniforme. C'est-à-dire que le déplacement minimal afin d'obtenir une différence de couleur à peine perceptible n'est pas constant dans tout l'espace.

5. L'espace XYZ est basé sur l'espace RGB mais a l'avantage de n'avoir que des valeurs positives, et plus important encore : la fonction $\bar{y}(\lambda)$ correspond aussi à la luminance perçue par l'oeil [65].

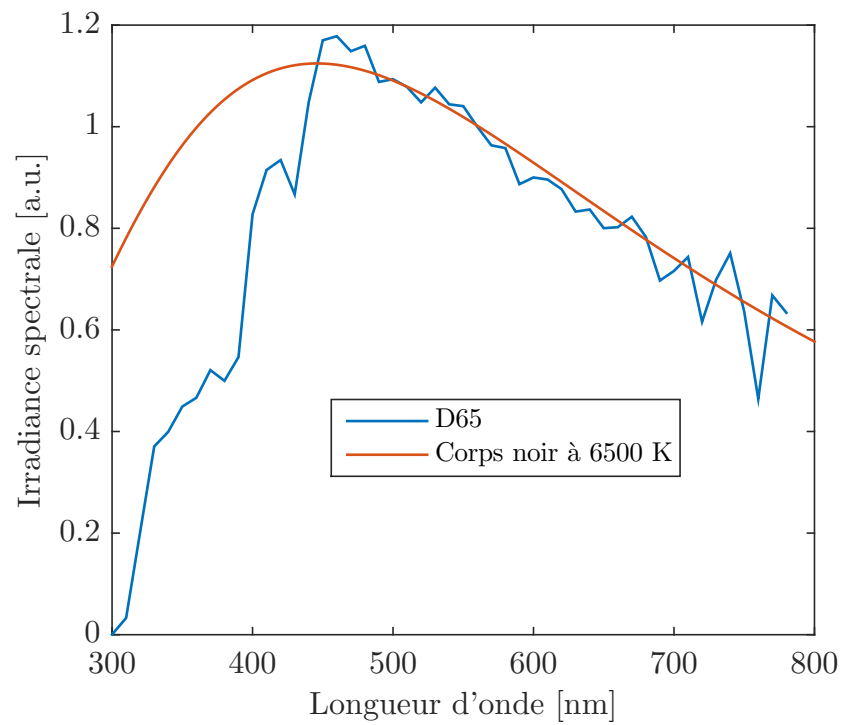


Figure 3.10 Illuminant standard D65, lequel correspond à un ciel européen moyen, et un corps noir à 6500 K.

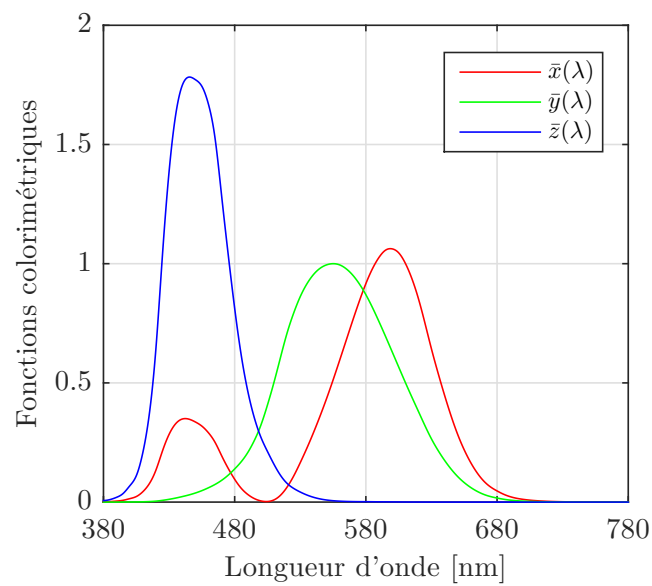


Figure 3.11 Observateur standard (2°) selon le standard CIEXYZ de 1931.

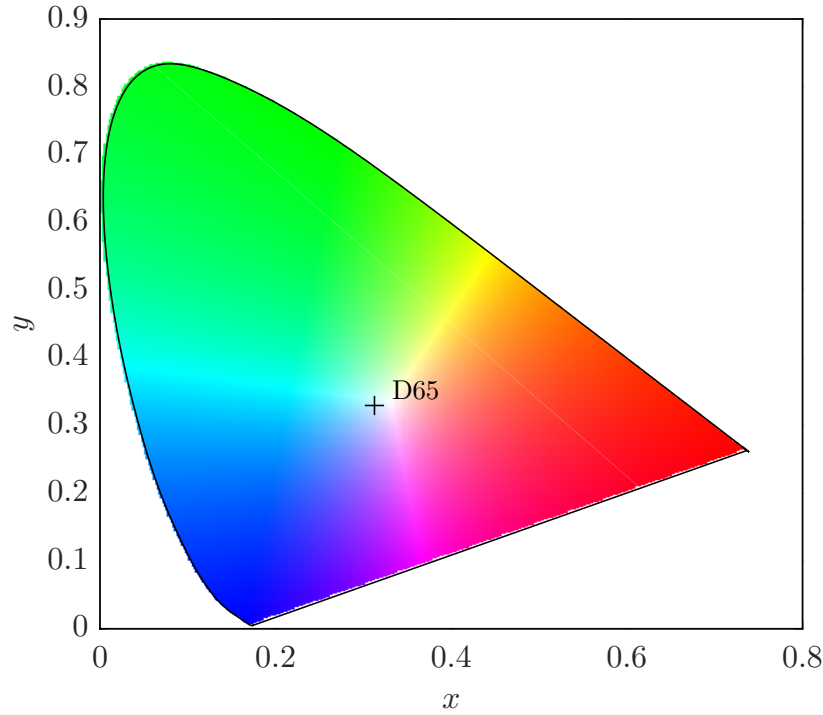


Figure 3.12 Diagramme de chromacité xy .

Afin de pallier ce problème, bon nombre d'autres espaces colorimétriques ont été développés, dont l'espace $L^*a^*b^*$, où L^* est la luminosité, a^* est l'axe vert-rouge et b^* est l'axe bleu-jaune. Les coordonnées de ce dernier peuvent être obtenues en transformant les valeurs de l'espace CIE XYZ à l'aide des fonctions suivantes

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16 \quad (3.12)$$

$$a^* = 500 \{f(X/X_n) - f(Y/Y_n)\} \quad (3.13)$$

$$b^* = 200 \{f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)\}, \quad (3.14)$$

où

$$f(x) = \begin{cases} x^{1/3} & \text{si } x > (24/116)^3 \\ 841/108 \cdot x + 16/116 & \text{si } x \leq (24/116)^3 \end{cases} \quad (3.15)$$

et X_n , Y_n et Z_n sont les valeurs calculées dans l'espace CIE XYZ lorsque $\phi(\lambda) = 1$, normalisées pour que $Y_n = 100$. À l'aide de cet espace plus uniforme, on peut calculer la différence

colorimétrique ΔE_{ab} , soit

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}, \quad (3.16)$$

où les indices 1 et 2 réfèrent à des mesures différentes. Il est généralement accepté qu'une différence commence à être perçue à partir de $\Delta E_{ab}^* > 2.3$ [65].

Puisque l'espace CIELAB n'était toujours pas suffisamment uniforme pour calculer adéquatement des différences colorimétriques, une nouvelle norme fut établie afin de calculer cette dernière, soit la norme CIEDE2000 [65, 67]. C'est cette norme qui fut utilisée lors de mes travaux afin de calculer la différence colorimétrique. Les équations nécessaires au calcul du ΔE_{00} (delta-E 2000) sont très volumineuses et ne seront pas présentées ici. Elles sont cependant présentées en détail dans les deux articles cités plus haut dans ce paragraphe. On obtient ainsi une évaluation représentative de la différence colorimétrique des filtres qui serait perçue par les utilisateurs et si cette dernière serait problématique.

3.3.2 Propriétés mécaniques

Nanoindentation

Les propriétés mécaniques des couches minces, telles que le module d'Young (E) et la dureté (H), ont été mesurées par nanoindentation à l'aide d'un TriboIndenter™ de la compagnie Hysitron. Les courbes de charge-déplacement (figure 3.13) ont été analysées avec la méthode d'Oliver & Pharr [1, 2]. Ces dernières peuvent être modélisées à l'aide de la fonction suivante :

$$P(h) = \alpha(h - h_f)^m, \quad (3.17)$$

où α et m sont des constantes du matériau obtenues de la régression, h est la profondeur de pénétration et h_f est la profondeur d'indentation résiduelle. Il est ensuite possible de calculer la profondeur pour laquelle l'indenteur est en contact avec le spécimen, soit

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (3.18)$$

$$\epsilon = m \left[1 - \frac{2\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)}(m-1) \right], \quad (3.19)$$

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}}, \quad (3.20)$$

où P_{max} est la charge à la profondeur maximale de pénétration h_{max} , ϵ est un facteur fonction de l'exposant m et S la pente de la courbe de déchargement à h_{max} .

Finalement, il est possible de calculer E_{eff} et H à l'aide de

$$E_{eff} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \cdot \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}}, \quad (3.21)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (3.22)$$

$$A = F(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n h_c^{2-n}, \quad (3.23)$$

où A est l'aire de contact à la profondeur h_c . Les coefficients C_n sont déterminés à l'aide de régressions sur des mesures de calibration [2] faites sur un standard de quartz. Il faut noter que E_{eff} est le module d'Young effectif, soit

$$\frac{1}{E_{eff}} = \underbrace{\frac{1 - \nu^2}{E}}_{\text{Échantillon}} + \underbrace{\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}_{\text{Indenteur}}, \quad (3.24)$$

où ν est le coefficient de Poisson et l'indice i désigne l'indenteur. Puisqu'il est généralement difficile d'obtenir le coefficient de Poisson du matériau analysé, ce dernier est approximé à $\nu = 0.25$. Le coefficient de poisson peut être obtenu à l'aide de la méthode des deux substrats [25] où par la méthode de mesures d'expansion biaxiale [68]. Ces méthodes permettent également d'obtenir le coefficient d'expansion thermique. Pour ce qui est du recouvrement élastique, lequel corrèle généralement bien avec le ratio H/E [22, 69, 70], il peut être calculé à l'aide des aires sous les courbes décrites à la figure 3.13, soit

$$R = \frac{W_2}{W_1 + W_2}. \quad (3.25)$$

Ces mesures ont été effectuées 2×25 fois par échantillon avec des charges progressives allant de 0.1 à 9.5 mN, à l'aide d'une pointe Berkovich. Les indentations sont espacées de 10 μm . Des courbes du module d'Young, de la dureté et du recouvrement élastique à différentes charges ou profondeurs de pénétration sont ainsi obtenues. Ensuite, une régression linéaire ou exponentielle est faite sur les valeurs mesurées afin d'extrapoler ces valeurs pour le cas où le matériau n'a aucune sollicitation, soit à une profondeur de pénétration ou à une charge nulle (norme ISO 14577 [71]).

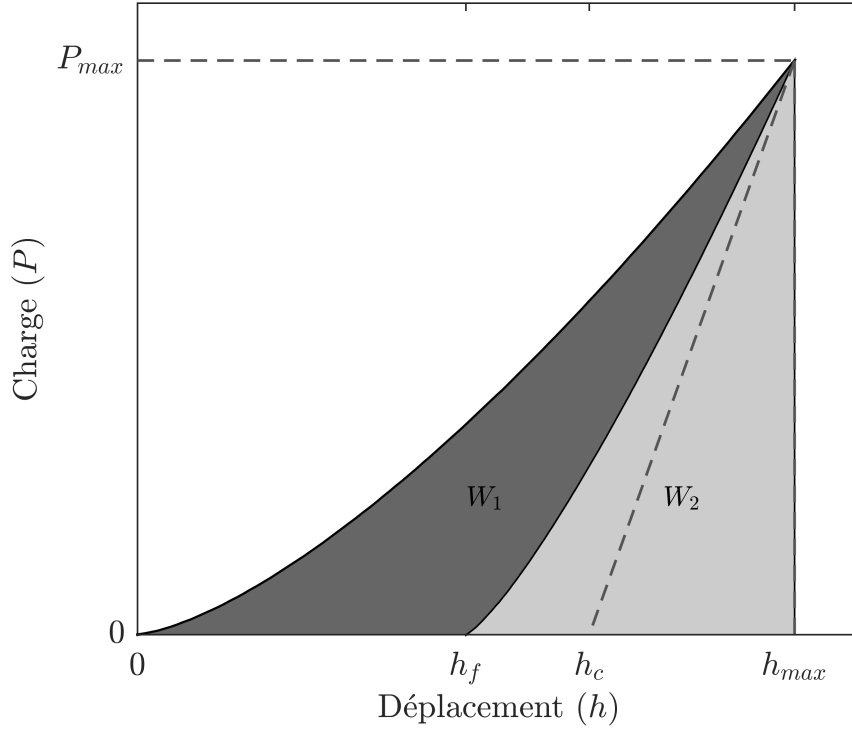


Figure 3.13 Courbe de Charge-Déplacement, adaptée de [1, 2].

Contraintes

Afin de mesurer les contraintes après dépôt, le Flexus 2900 de Tencor fut utilisé. Cet instrument utilise un balayage de l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser pour en mesurer la déflexion. On peut ensuite faire une régression et obtenir le rayon de courbure R de l'échantillon, lequel est ensuite inséré dans l'équation de Stoney, soit

$$\sigma_f = \frac{1}{6R(d_f + d_s)d_f} \left(\frac{E_f d_f^3}{1 - \nu_f} + \frac{E_s d_s^3}{1 - \nu_s} \right) \quad (3.26)$$

$$= \frac{E_s d_s^2}{6R(1 - \nu_s)d_f} \text{ si } d_s \gg d_f, \quad (3.27)$$

où E est le module d'Young, ν est le coefficient de Poisson et d est l'épaisseur. Les indices f et s désignent les couches minces (*film*) et le substrat, respectivement. Dans notre cas, les substrats sont des gaufres de silicium $\langle 100 \rangle$, dont E et ν sont bien connus. L'épaisseur de la couche mince, quant à elle, est mesurée par ellipsométrie. Ce système peut également être utilisé afin de mesurer le stress *in situ* en faisant des cycles de température ou une purge à l'azote pour ainsi obtenir la variation de stress due à la température ou à l'humidité.

Afin d'évaluer le coefficient d'expansion thermique, une méthode approximative n'utilisant qu'un seul substrat, soit du silicium, fut employée. Cette méthode utilise le même instrument ainsi que la même méthode pour mesurer le stress, cette fois-ci en fonction de la température appliquée. Une fois ces données recueillies, on peut estimer le coefficient d'expansion thermique linéaire à l'aide de la variation de contraintes en fonction de la température, soit

$$\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta T} = \frac{E_f}{1 - \nu_f}(\alpha_s - \alpha_f), \quad (3.28)$$

où l'on approxime que $\nu_f = 0.25 \pm 0.15$, puisque ces valeurs couvrent amplement les valeurs typiques du SiO_2 (voir tableau 2.3), cette marge ayant été ajoutée au cas où les hybrides soient significativement différents. Bien sûr, cette approche ajoute une certaine incertitude. En utilisant une approche mathématique à la propagation des erreurs [72], l'erreur sur le coefficient d'expansion thermique mesuré s'exprime comme suit :

$$\alpha_f = \alpha_s - \frac{1 - \nu_f}{E_f} \frac{d\sigma}{dT} \quad (3.29)$$

$$\Delta\alpha_f = \sqrt{(\Delta\alpha_s)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_f}{E_f} \frac{d\sigma}{dT}\right)^2 + \left(\Delta\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \frac{1 - \nu_f}{E_f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_f}{E_f^2} (1 - \nu_f) \frac{d\sigma}{dT}\right)^2}, \quad (3.30)$$

où la lettre Δ suivie d'une variable désigne son incertitude absolue. On peut observer la relation entre l'incertitude relative de α_f , le module d'Young et la variation de stress induite thermiquement à la figure 3.14.

Puisqu'expérimentalement on remarque une erreur relative d'environ 25% sur $d\sigma/dT$ et la méthode d'analyse en nanoindentation nous donne une erreur de 5% sur E_f , on peut redéfinir leurs erreurs comme étant $\Delta(d\sigma/dT)/(d\sigma/dT) = 25\% = \chi$ et $\Delta E_f/E_f = 5\% = \xi$. Cette substitution est particulièrement utile lorsque l'on veut évaluer l'erreur maximale que l'on peut obtenir, peu importe le module d'Young de l'échantillon, soit

$$\lim_{\frac{d\sigma}{dT} \rightarrow -\infty} \frac{\Delta\alpha_f}{\alpha_f} = \sqrt{\chi^2 + \xi^2 + \left(\frac{\Delta\nu_f}{1 - \nu_f}\right)^2} \quad (3.31)$$

$$= 32.4\%. \quad (3.32)$$

Il est important de noter ici que l'on s'intéresse au cas où $d\sigma/dT$ est négatif, ce qui signifie que

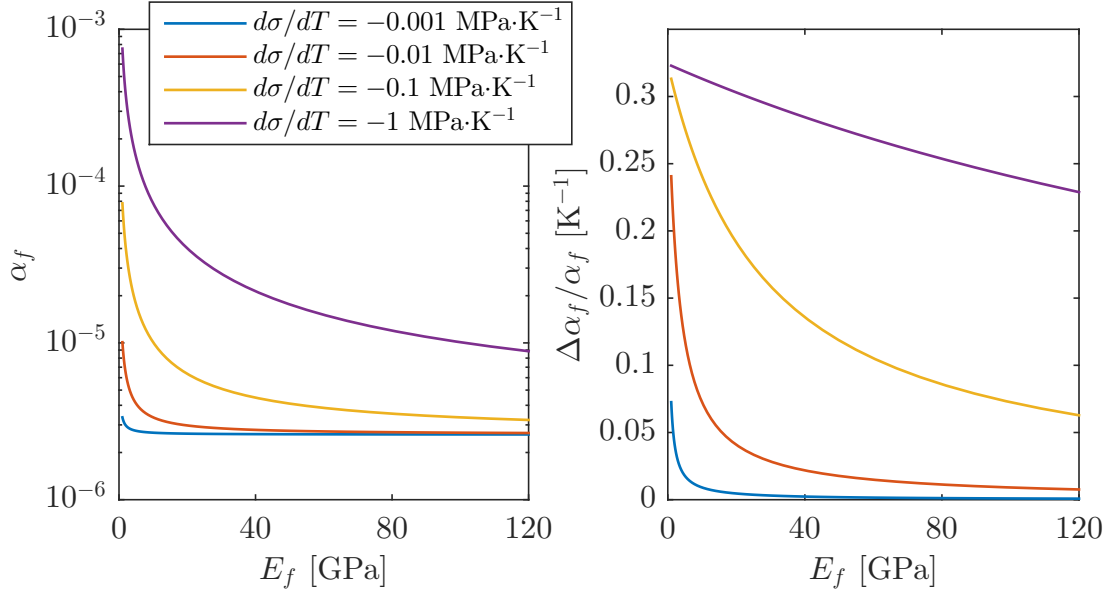


Figure 3.14 Incertitudes sur le coefficient d'expansion thermique en fonction du module d'Young et de la variation de stress thermiquement induite dans la couche mince.

$\alpha_f > \alpha_{\text{Si}}$, ce qui nous amène dans la bonne direction dans la quête d'augmenter le coefficient d'expansion thermique des couches minces afin de se rapprocher de celui du substrat de CR-39, lequel est d'environ 10^{-4} K^{-1} [3]. De plus, cette incertitude peut sembler élevée, mais l'application ici ne requiert pas une précision extrême puisque le but est d'augmenter α_f actuellement autour de 10^{-6} à quelque chose de plus près de 10^{-4} .

CHAPITRE 4 Résultats et discussion

Dans ce chapitre sont présentées les propriétés optiques et mécaniques des substrats utilisés et des couches minces déposées. Par la suite, leur performance dans les tests de stabilité environnementale ainsi que les effets potentiels de certaines variations de propriétés sont abordés. Ce chapitre se termine par les résultats des empilements antireflets aux divers tests environnementaux qui ont été exécutés. La performance des divers matériaux et leur combinaison sont discutées.

4.1 Propriétés des matériaux

4.1.1 Substrat plastique - CR-39

Avant de commencer l'étude des couches minces déposées, il est important de bien connaître les propriétés du substrat utilisé, dans ce cas-ci le CR-39. Ce monomère a été inventé en 1940 à *Columbia Southern Chemical Company*, une sous-division de *Pittsburgh Plate Glass Co.* (maintenant *PPG*). En fait, le nom CR-39 signifie qu'il s'agit du 39^e lot d'essai de *Columbia Resin*. Le vrai nom du composé est l'allyl diglycol carbonate et sa structure est présentée à la figure 4.1. Pour plus de détail sur l'histoire du composé, son rôle dans l'industrie ophtalmique et le développement des lentilles de plastique, voir *More Than Meets The Eye : The Stories Behind the Development of Plastic Lenses* par J. Brueni [10]. Le reste de cette section sera consacré à la présentation des propriétés des substrats de CR-39, soient les propriétés optiques, mécaniques, thermiques et hygroscopiques.

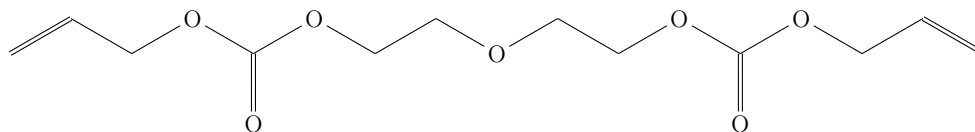


Figure 4.1 CR-39 ou allyl diglycol carbonate.

Propriétés optiques

Les propriétés optiques du substrat ont été quantifiées en combinant les techniques de l'ellipsométrie et de la spectrophotométrie lors de l'analyse. L'avantage de cette méthode est que, bien que l'ellipsométrie permet d'obtenir une bonne précision sur n et k pour des couches minces, la précision de k pour les substrats laisse à désirer dans le cas où l'on ne mesure pas

la réflexion sur la face arrière. Cette dernière n'est pas mesurée, car elle diminue globalement la précision de la mesure en introduisant une composante de réflexion étant potentiellement partiellement cohérente avec celle de la face avant. L'addition d'un spectre en transmission lors de l'analyse permet ici de minimiser ce problème en améliorant la précision sur k . On peut observer le spectre de Ψ et Δ mesuré ainsi que celui issu du modèle ellipsométrique à la figure 4.2 ainsi que le spectre de transmission mesuré, puis modélisé à la figure 4.3. On remarque que lorsque l'absorption est très faible ($n \gg k$), cette dernière n'influence pas assez la réflexion pour être perçue à l'aide de l'ellipsométrie (sans réflexion sur la face arrière). L'ajout d'un spectre en transmission permet ici d'obtenir avec précision l'absorption dans le substrat. Les constantes optiques du CR-39 sont présentées à la figure 4.4. Ces dernières ont été obtenues à l'aide d'un modèle faisant usage d'un bon nombre d'oscillateurs gaussien. Pour ce qui est du vernis, il est modélisé à l'aide du modèle de Cauchy et a un indice très près de celui du substrat (figure 4.5) et une épaisseur autour de $3.5 \mu\text{m}$.

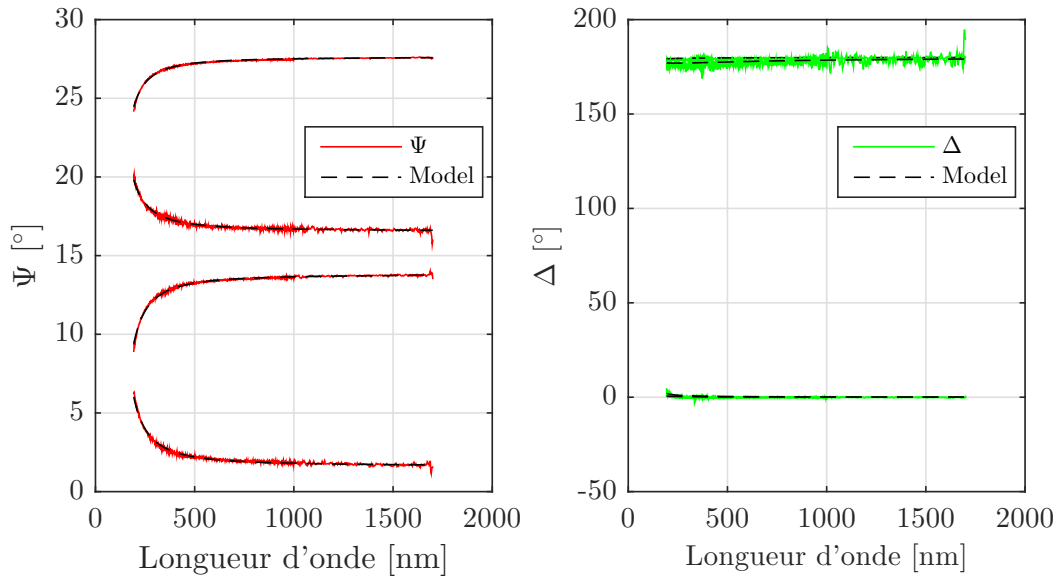


Figure 4.2 Spectre ellipsométrique du CR-39. Les valeurs modélisées restent essentiellement les mêmes avec et sans absorption, puisque $n \gg k$.

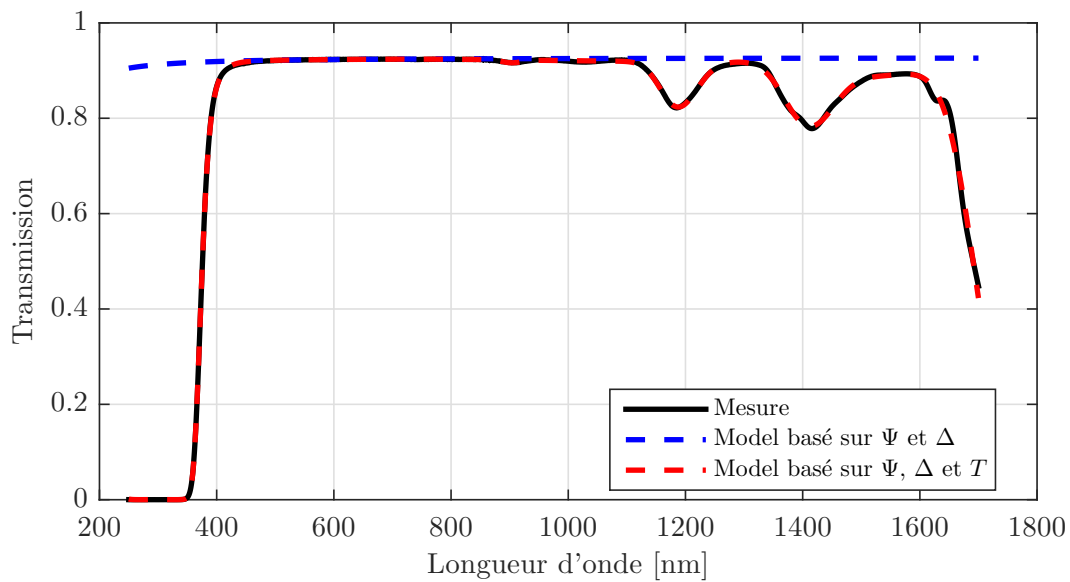


Figure 4.3 Spectre en transmission mesuré du CR-39 comparé à un modèle construit uniquement à partir de Ψ et Δ et un autre modèle incluant la transmission.

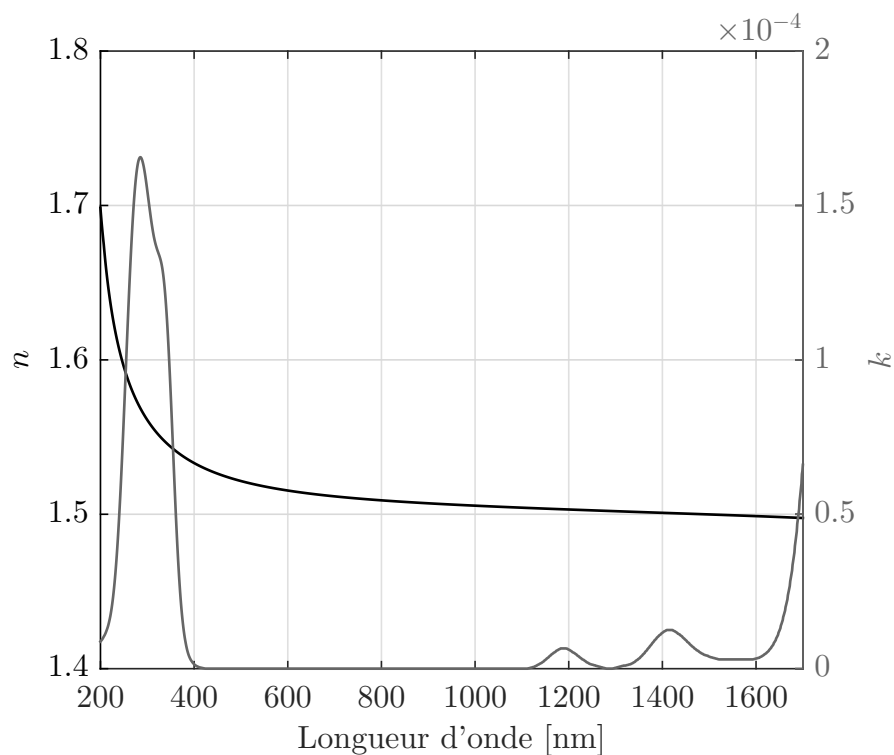


Figure 4.4 Constantes optiques du CR-39 obtenues à l'aide d'un modèle d'oscillateur généralisé bâti à partir de données ellipsométriques et spectrophotométriques (en transmission).

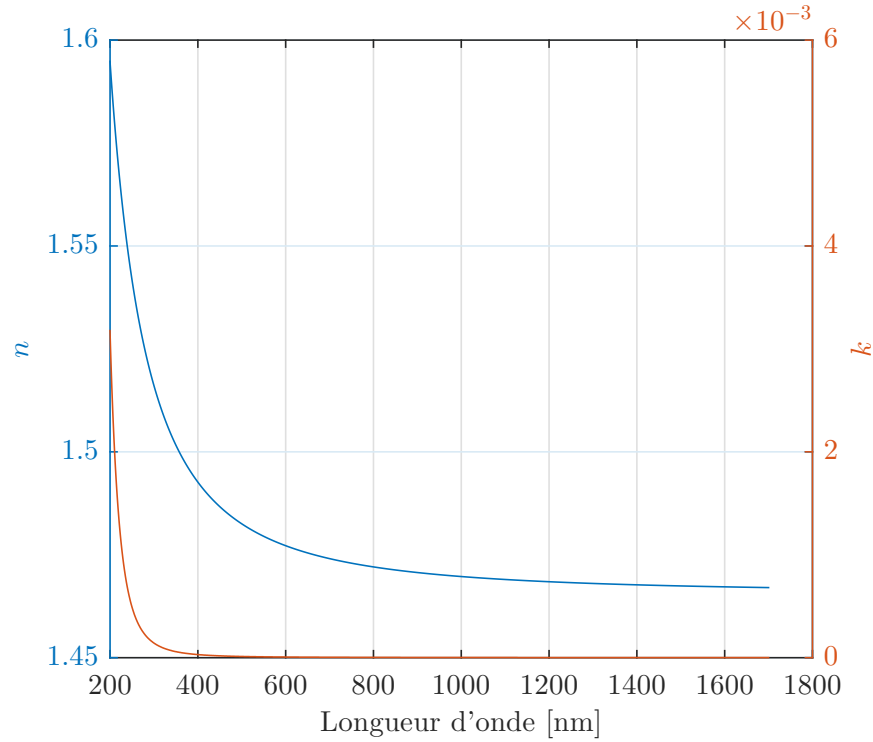


Figure 4.5 Constantes optiques du vernis.

Propriétés mécaniques

Afin de mieux étudier les contraintes et les performances mécaniques du système empilement-lentille, il est important de bien connaître les propriétés mécaniques du substrat. Les propriétés mécaniques du substrat de polymère ainsi que de différents vernis utilisés sont présentées au tableau 4.1 ; ces résultats ont été obtenus par nanoindentation. Celles-ci jouent un rôle clé dans la distribution du stress lors de sollicitations mécaniques externes, tel que montré dans les simulations par éléments finis présentées à la figure 2.13.

Tableau 4.1 Propriétés mécaniques

Matériau	E [GPa]	H [GPa]	H/E	R à 1 mN
CR-39	3.944	0.234	0.059	50%
Vernis 1	5.865	0.580	0.099	77%
Vernis 2	6.608	0.726	0.110	80%

Expansion thermique

Afin de pouvoir évaluer le stress des couches minces déposées sur CR-39 dû aux variations thermiques, il est important de connaître son coefficient d'expansion thermique. Ce dernier a été trouvé dans la littérature [3] pour une plage de 30°C à 140°C (figure 4.6). On remarque que cette valeur est environ deux ordres de grandeur plus grande que pour les couches inorganiques ($2.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le SiO_2 [23]), ce qui peut causer des contraintes en tension considérables.

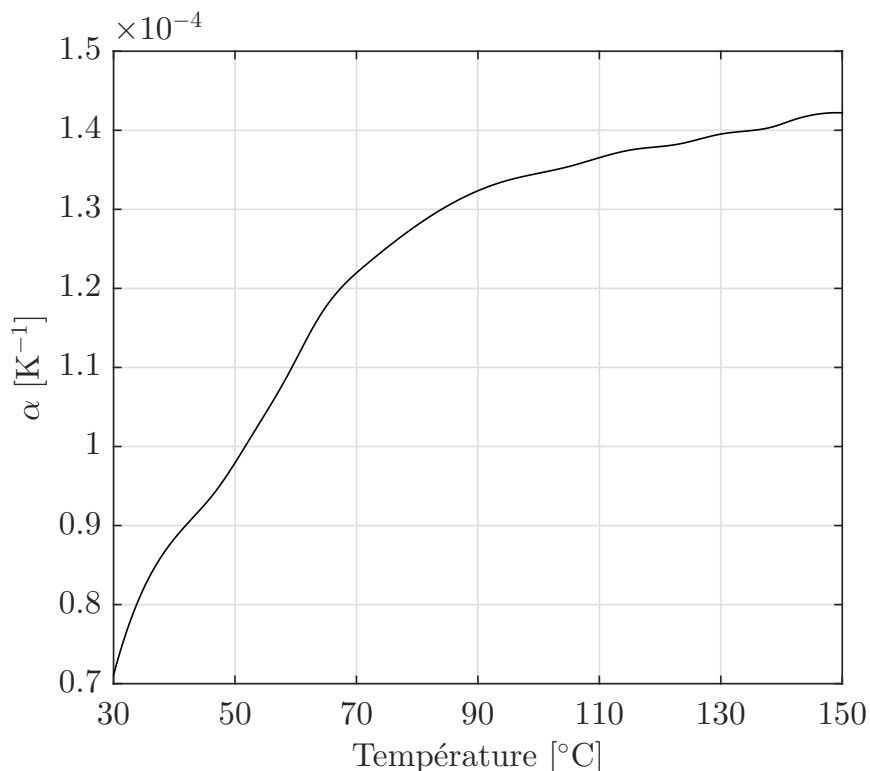


Figure 4.6 Coefficient d'expansion thermique du CR-39. Ces valeurs ont été extraites de l'article de Tadokoro *et al* [3].

Expansion hygroscopique

Pour la même raison qu'il faut connaître l'expansion thermique, il est pertinent de savoir l'expansion hygroscopique du substrat. Puisque cette valeur n'était pas disponible dans la littérature, elle fut mesurée à l'aide d'un montage maison à l'aide d'un *scratch tester* de CSM en mode profilométrie muni d'une enceinte à humidité contrôlée. L'expansion fut déterminée en mesurant la différence de hauteur entre le côté du porte-échantillon en aluminium et du substrat de CR-39. On obtient ainsi l'épaisseur d du CR-39 que l'on compare à l'épaisseur extrapolée à humidité nulle, soit $d_0 = d(P/P_0 = 0)$, où P/P_0 est l'humidité relative. Les

valeurs obtenues sont reportées à la figure 4.7, où un coefficient d'expansion hygroscopique a été obtenu à l'aide d'une régression linéaire. Ce dernier indique que le substrat gonfle de 0.8% pour une variation de 100% d'humidité relative, soit en passant d'un milieu très sec à très humide.

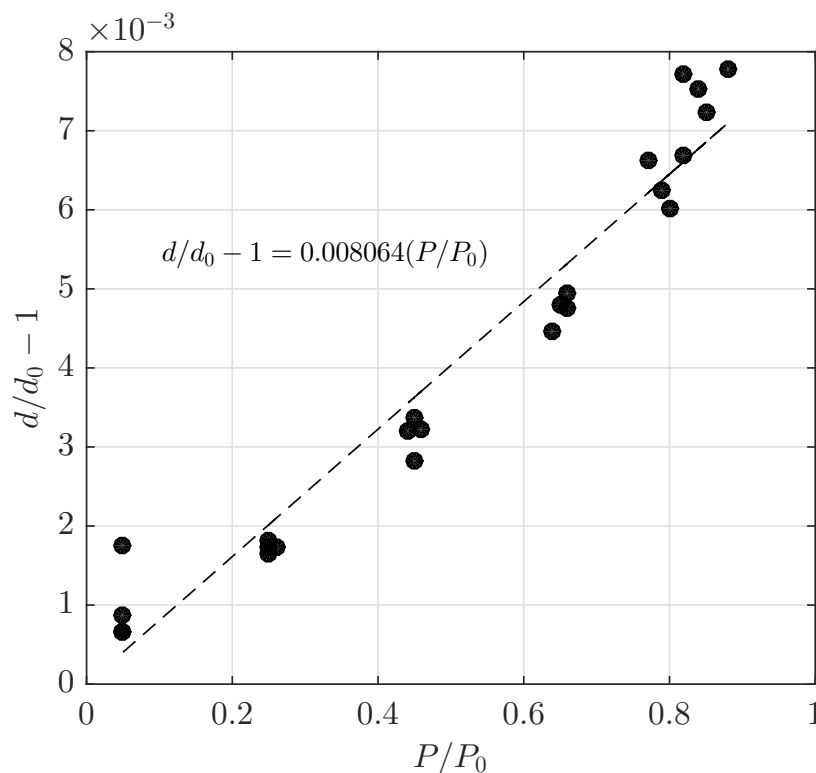


Figure 4.7 Expansion du CR-39 en fonction de l'humidité relative (à température ambiante).

4.1.2 Revêtements hybrides - SiOCH à base d'octamethylcyclotetrasiloxane

Afin de bien cerner les propriétés des couches minces hybrides à base de précurseurs organosiliciés, des dépôts à différentes conditions de courants ioniques et débits de précurseurs furent réalisés. Les conditions de dépôts sont présentées au tableau 4.2. De plus, les pressions et taux de dépôt associés à ces conditions sont présentés à la figure 4.8. On peut observer que pour des débits supérieurs à 10 sccm, le taux de dépôt pour un courant d'émission de 1 ampère perd sa tendance linéaire. Ceci est causé par l'encrassement prématuré de la source ionique, résultant en un bombardement d'ions instable dans le temps. De plus, l'instabilité était très remarquable dans la mesure du taux de dépôt *in situ* (avec la microbalance à cristal de quartz), lequel se mettait à osciller grandement après quelques minutes. L'encrassement de la source fut également observé à 3 ampères, bien qu'il fut beaucoup plus lent. Les cou-

rants d'émission de 1 et 3 ampères furent choisis, car le partenaire industriel utilise 3 A pour ses dépôts et qu'une autre étude effectuée au laboratoire montrait de meilleures propriétés mécaniques à 1 A [73]. Un courant d'émission plus élevé résulte en une densité de courant ionique plus grande, mais n'a pas beaucoup d'effet sur l'énergie des ions. Cette dernière dépend principalement de la tension de décharge [45].

Tableau 4.2 Résumé des conditions de dépôt des échantillons de SiOCH à 1 et 3 ampères de courant d'émission.

Matériau	Méthode	Débit [sccm]		I [A]	P [mTorr]
		O ₂	OMCTS		
SiO ₂	e-beam	-	-	-	0.015
SiOCH	IBACVD	20	3 à 25	1, 3	0.28 à 1.22

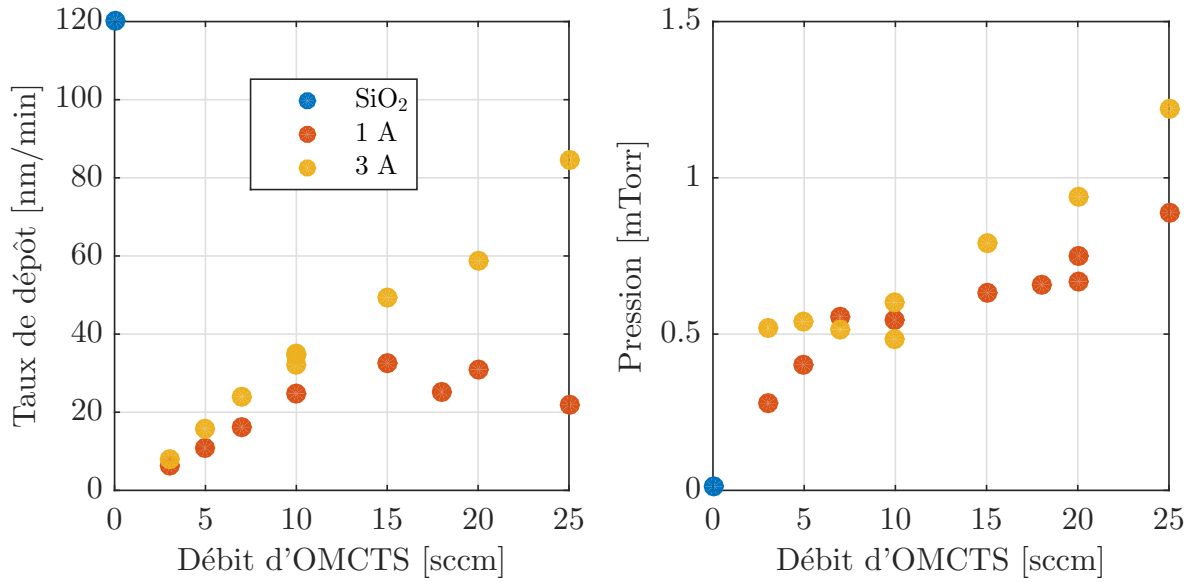


Figure 4.8 Taux de dépôt et pression en fonction du débit de précurseur organosilicié (OMCTS).

Les diverses propriétés des échantillons déposés furent caractérisées selon les méthodes préalablement décrites (section 3). On peut observer ici (figure 4.9) que les propriétés optiques dépendent principalement du courant d'émission et montrent une plus haute densité optique lorsque ce courant est plus élevé. On peut aussi observer que le coefficient d'extinction reste généralement assez faible pour que le matériau soit qualifié de transparent ($k < 10^{-3}$).

Afin de quantifier l'aspect chimique des échantillons, des mesures éllipsométriques infrarouges ont été exécutées (exemple de spectre à la figure 4.10), et les résultats sont présentés à la figure 4.11. On peut ici observer un effet très net du débit de précurseur, lequel cause une diminution des pics de Si–O et de OH (correspondant ici à du H₂O absorbé dans les pores), alors qu'il augmente le pic de CH₃, indiquant ainsi la production de couches plus organiques. L'effet du courant ionique, quant à lui, a tendance à rendre les couches plus inorganiques lorsqu'il est augmenté. Ceci est causé par un plus haut taux de gravure des liaisons organiques, lesquelles une fois attaquées par un ion d'oxygène peuvent former du CO₂ et de la vapeur d'eau, qui sont pompés hors du système. Son effet n'est pas très marqué sur le pic de Si–O alors qu'il diminue drastiquement le pic de CH₃ et augmente un peu celui de H₂O. De ces résultats, on peut constater une certaine saturation des composantes organiques à partir de 15 sccm d'OMCTS à 1 ampère.

Les propriétés mécaniques obtenues par nanoindentation sont présentées à la figure 4.12. L'aire du pic de CH₃ a été choisie comme axe des abscisses, car il permettait aisément de différencier les échantillons et montrait une bonne corrélation avec les différentes propriétés mécaniques. On observe ainsi que plus les échantillons contiennent des groupes organiques, plus la dureté et le module d'Young diminuent, alors que le recouvrement élastique à 1 mN et le ratio H/E augmentent. Ces couches minces plus hybrides seront donc plus faciles à étirer, mais auront aussi plus tendance à ne pas avoir de déformation résiduelle.

Pour ce qui est des contraintes après déposition et de l'effet d'une purge à l'azote (figure 4.13), ces résultats montrent que plus l'aire du pic de CH₃ est grande, moins le stress est grand tout en restant compressif. De plus, il semblerait que la présence de CH₃ réduit grandement la présence d'eau dans la couche en rendant cette dernière plus hydrophobe. Une plus faible absorption d'eau résulte en une plus faible expansion hygroscopique.

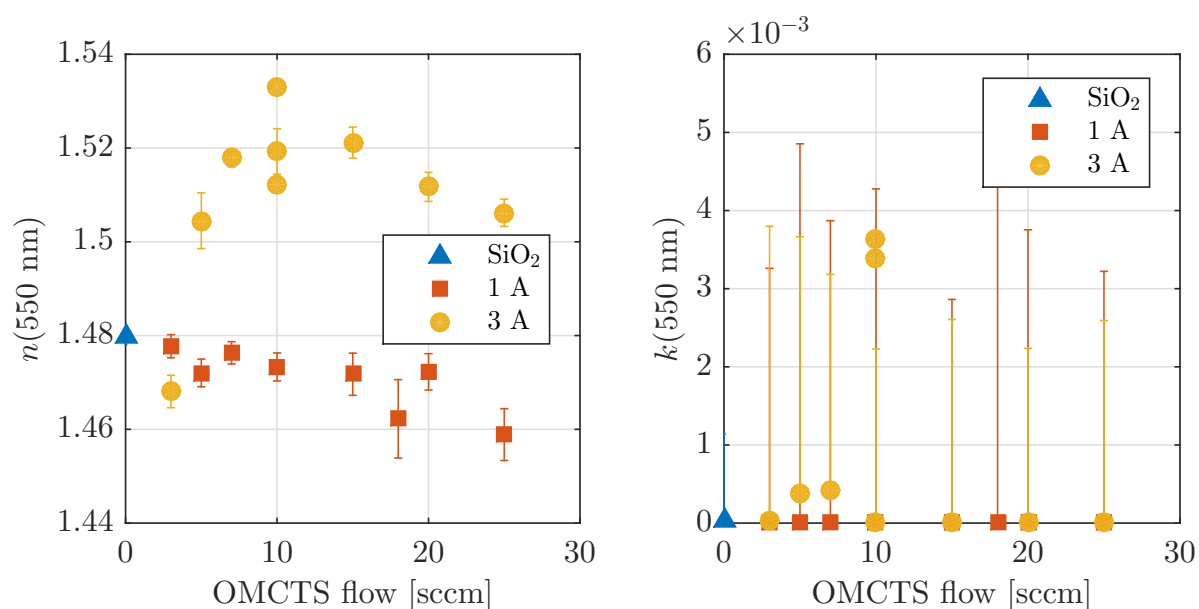


Figure 4.9 Propriétés optiques des revêtements de SiO_2 et de SiOCH déposées par évaporation et par iBAD à l'aide d'OMCTS.

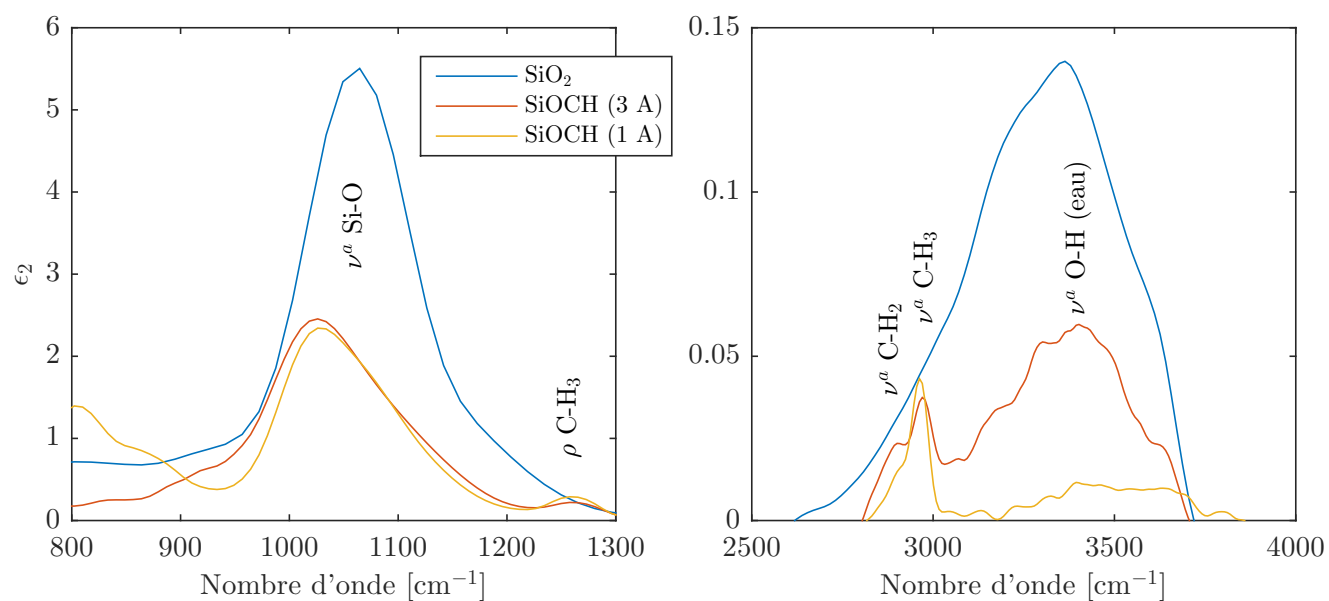


Figure 4.10 Aperçu de spectres obtenus par IRVASE. On y observe les principaux pics utilisés lors de la comparaison de leur composition. On observe également que l'aire du pic d'eau diminue plus l'aire du pic de CH_3 augmente.

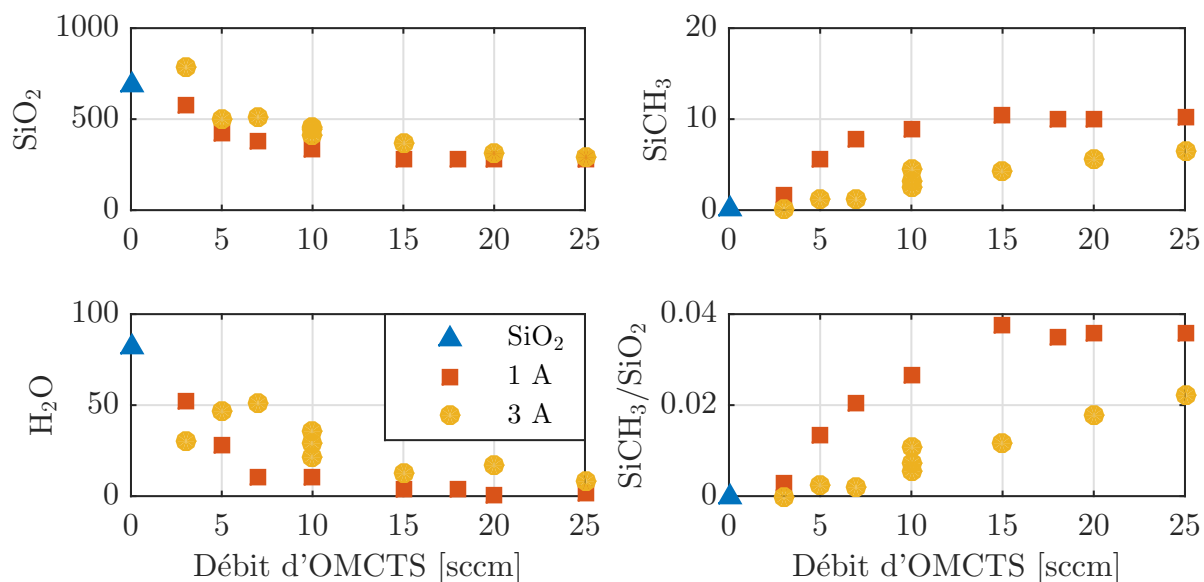


Figure 4.11 Aire de divers pics (unités arbitraires) résultants de l'analyse des spectres infra-rouges obtenus par ellipsométrie (IRVASE).

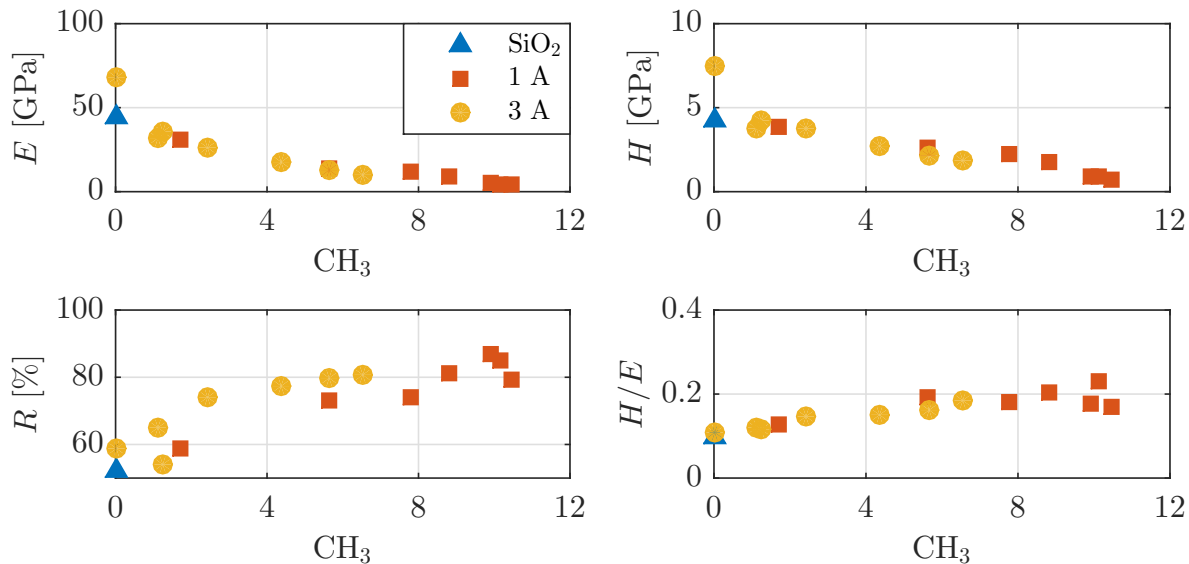


Figure 4.12 Résultats de nanoindentation des couches hybrides classées selon l'aire de leur pic de CH_3 . On remarque que les échantillons à 1 A ont généralement des aires de pic de CH_3 supérieures. On remarque également une tendance montrant une augmentation du recouvrement élastique plus on est en présence de liens CH_3 . Cette tendance semble atteindre saturation autour de 80% de recouvrement élastique (ou 0.2 de ratio H/E).

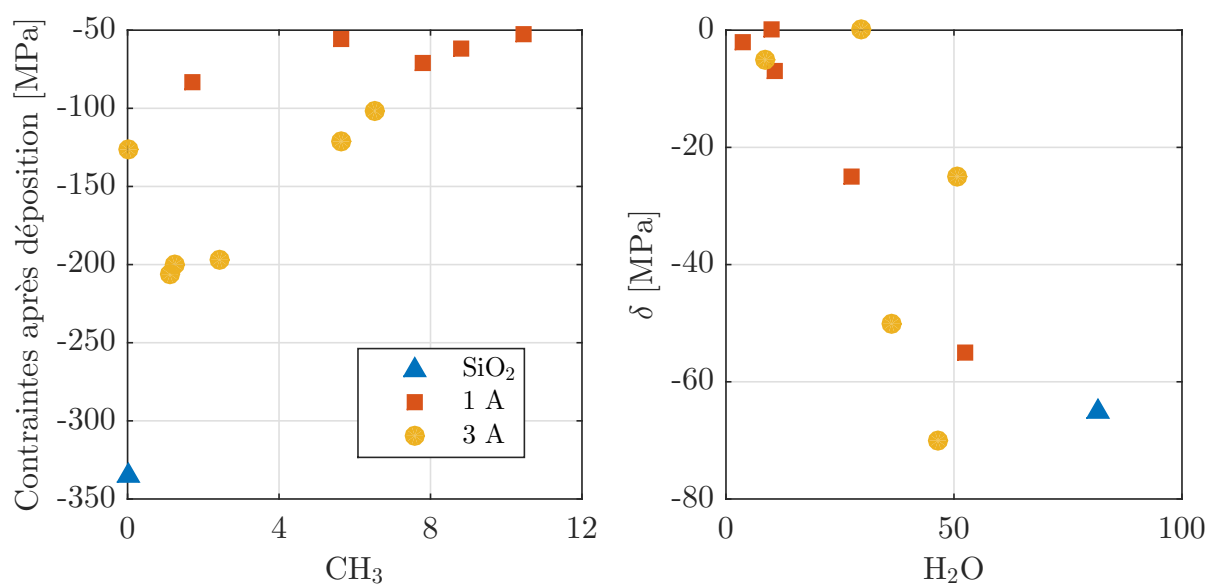


Figure 4.13 Contraintes après déposition et leurs variations dues à l'humidité (0 à 25-30% RH).

4.1.3 Couches minces hybrides à base de decamethyltetrasiloxane

Une fois rendu environ en milieu de projet, il fut annoncé que notre partenaire industriel devait changer de précurseur organosilicié pour des raisons légales. Pour cette raison, les revêtements discutés dans cette sous-section ont tous été synthétisés à l'aide de DMTS. Puisque l'OMCTS et le DMTS contiennent autant de silicium et que les différences principales sont au niveau de leur forme (cycle contre linéaire), et qu'*a priori* le bombardement ionique altère significativement leur structure lors du dépôt, on assume ici que ce changement de précurseur ne devrait pas avoir d'effet majeur. Il se peut cependant que les couches soient plus organiques pour des conditions de dépôt similaires, puisque le DMTS comprend 10 groupes méthyles alors que l'OMCTS n'en contient que 8. Ces informations peuvent être extraites des molécules de précurseur présentées à la figure 3.1.

Puisqu'un des objectifs de ce projet est de déposer des revêtements tout hybrides, il est nécessaire d'introduire un matériau à haut indice. Parmi les choix considérés furent le TiO_2 et le ZrO_2 . Puisque les hybrides de TiO_2 ont montré une faiblesse aux rayons UV dans une étude antérieure, laquelle est très probablement due à la nature photoactive du TiO_2 , le ZrO_2 , qui est également utilisé par notre partenaire industriel, fut choisi. Une liste abrégée des conditions de dépôt est présentée au tableau 4.3.

Tableau 4.3 Conditions de dépôt des échantillons à base de SiO_2 et ZrO_2

Matériau	e-beam	Débit [sccm]		I [A]	P [mTorr]
		O_2	DMTS		
SiO_2	SiO_2	-	-	-	0.015
SiO_2	SiO_2	15, 30	-	3	0.27 à 0.36
SiOCH	-	15, 30	3, 6, 9	3	0.43 à 0.80
ZrO_2	ZrO_2	-	-	-	0.015
ZrO_2	ZrO_2	15, 30	-	3	0.47 à 0.62
ZrOSiCH	ZrO_2	15, 30	3, 6, 9	3	0.55 à 0.99

Les oxydes de silicium et de zirconium déposés exhibent une plage intéressante d'indice de réfraction (figure 4.14), lequel semble montrer un lien direct avec la densité de la couche, laquelle est directement liée à la proportion de ZrO_2 et de SiOCH dans la couche. Pour ce qui est des quelques points ne suivant pas la tendance, il s'agit de SiO_2 évaporé ainsi que de quelques échantillons déposés par IBACVD contenant très peu ou pas de carbone, et donc très peu hybrides, voire inorganiques. Ces différences peuvent expliquer l'écart à la tendance démontrée par les autres échantillons. Par contre, puisque nous sommes en présence d'un

mélange à 3 composants, soient la silice, le zircon et des porosités (air et vapeur d'eau), on ne peut pas utiliser la relation de Lorentz-Lorentz (ou autre approximation de milieu effectif) pour en extraire la composition.

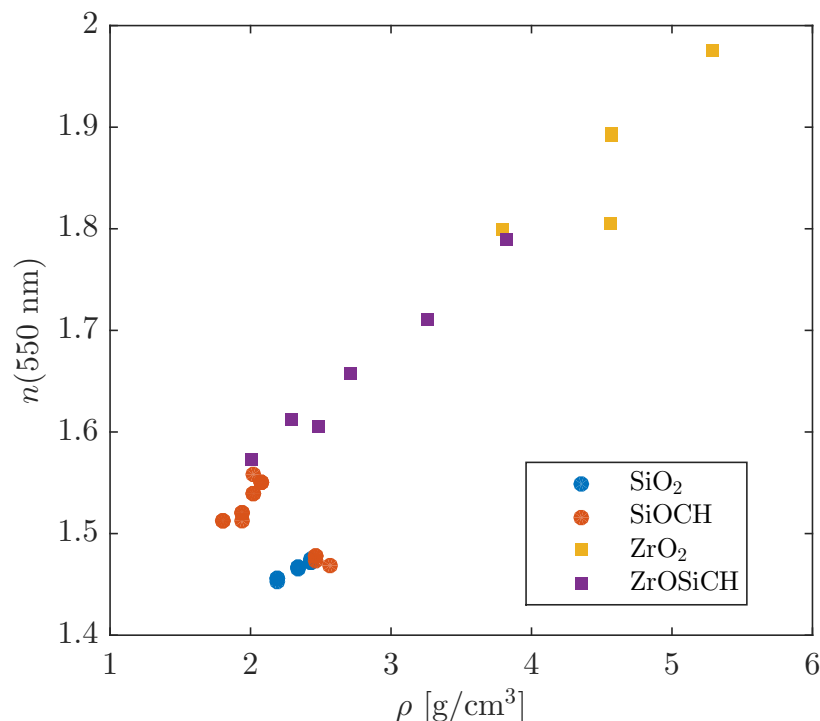


Figure 4.14 Indice de réfraction des couches simples en fonction de leur densité.

Pour ce qui est de la composition chimique des échantillons, les spectres obtenus par IR-VASE (figure 4.15) montrent une certaine corrélation entre la densité et les pics de SiO_2 et SiCH_3 pour les échantillons ne contenant pas de zircon. Ceux en contenant, quant à eux, ne montrent pas vraiment de lien entre leur densité et l'aire de ces pics. En fait, il semblerait que la présence de liens CH_3 soit encore plus élevée dans les échantillons de ZrOSiCH , ce qui peut soit suggérer la présence de ZrOCH_3 ou s'expliquer par le fait qu'un taux de dépôt plus élevé signifie moins d'énergie ionique par monocouche, ce qui défavorise la dissociation du CH_3 par les ions d'oxygène. Finalement, tous les échantillons suivent la même tendance quant à l'aire du pic d'eau, laquelle montre une diminution de l'aire de ce pic moins l'échantillon est dense. Cette tendance s'explique par le fait que les couches les moins denses contiennent plus de SiOCH , lequel est hydrophobe, alors que les oxydes inorganiques sont hydrophiles.

Ensuite, les propriétés mécaniques obtenues par nanoindentation (figure 4.16) montrent une

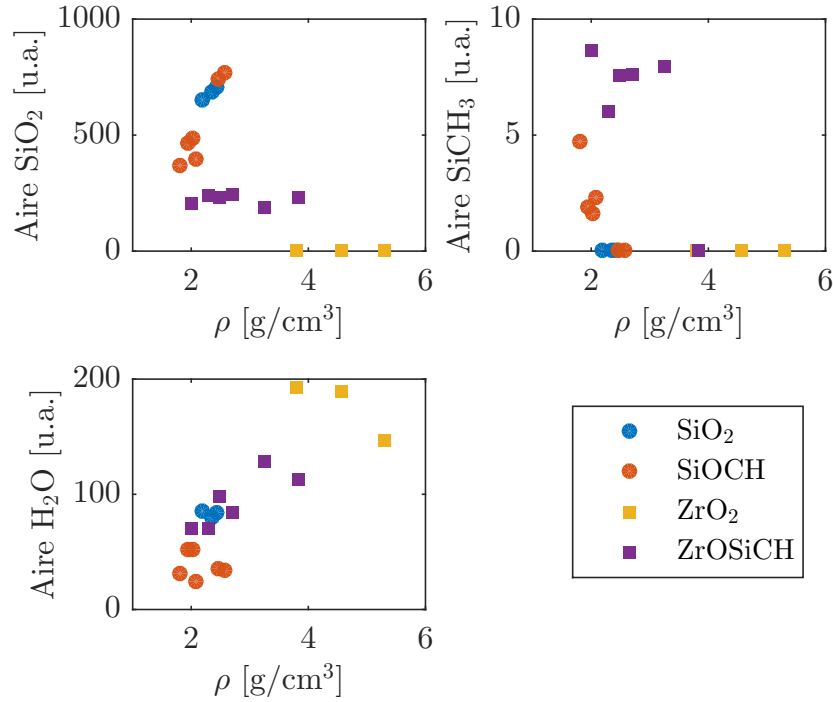


Figure 4.15 Résultats de l'analyse des spectres infrarouges des échantillons en fonction de leur densité.

tendance assez claire entre la densité et le module d'Young. La même tendance peut être observée pour la dureté, mais ici la tendance des échantillons à base de silice diffère plus de celle des échantillons à base de zircone. La dureté la plus élevée allant en faveur des matériaux à base de silice. Pour ce qui est du recouvrement élastique, on ne remarque pas d'amélioration significative pour les matériaux à base de zircone alors que ceux à base de silice montrent une amélioration claire et massive dans le cas des hybrides. Peut-être que l'usage d'un précurseur organique contenant du zirconium résulterait en un ZrO_2 hybride de meilleure qualité, puisque ce dernier aurait plus de liaisons organiques. Ici, il est plus probable que nous soyons en présence d'un nanocomposite de SiOCH et de ZrO_2 , puisqu'il n'y a, *a priori*, rien qui favoriserait la formation de liaisons $\text{Zr}-\text{CH}_3$. Les tendances pour le recouvrement élastique sont les mêmes que pour le ratio de la dureté sur le module d'Young.

Finalement, pour ce qui est des contraintes (stress) dans les échantillons, elles sont présentées à la figure 4.17. On y observe qu'initialement, le SiO_2 est dans un régime très compressif, alors que le ZrO_2 est en tension. L'approche hybride, tant pour les échantillons à base de SiO_2 que de ZrO_2 , permet ici d'obtenir des contraintes dans une plage de valeur légèrement

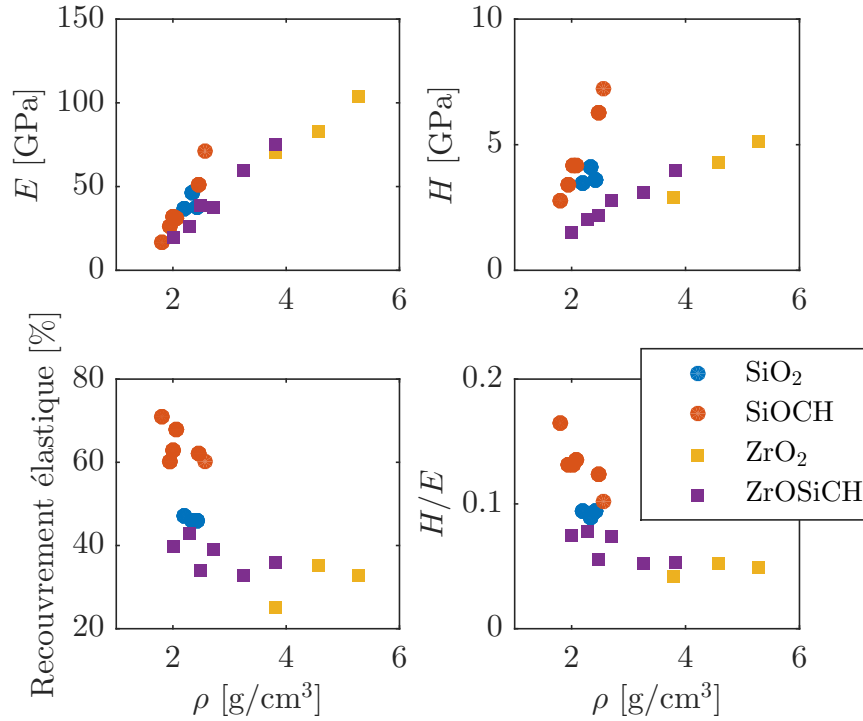


Figure 4.16 Résultats des mesures de nanoindentation des couches simples à base de SiO_2 et de ZrO_2 en fonction de leur densité.

compressive, laquelle est favorable afin d'éviter l'apparition de fissures, tout en n'étant pas trop compressive, ce qui peut causer de la délamination. On remarque cependant que les contraintes causées par l'humidité ne suivent pas très bien la tendance de l'aire du pic d'eau absorbée dans les pores des couches, observé dans les spectres infrarouges. Ce phénomène est principalement observé dans le cas du ZrO_2 où l'aire du pic d'eau est très élevée alors que les contraintes causées par l'humidité sont faibles. Aucune tendance particulière n'est sortie des mesures d'expansion thermiques, les valeurs étant toutes inférieures à $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les contraintes thermiques seront donc principalement causées par l'expansion du substrat de CR-39 ($\approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), celles des couches étant négligeables par rapport à cette dernière (voir section 2.5.2).

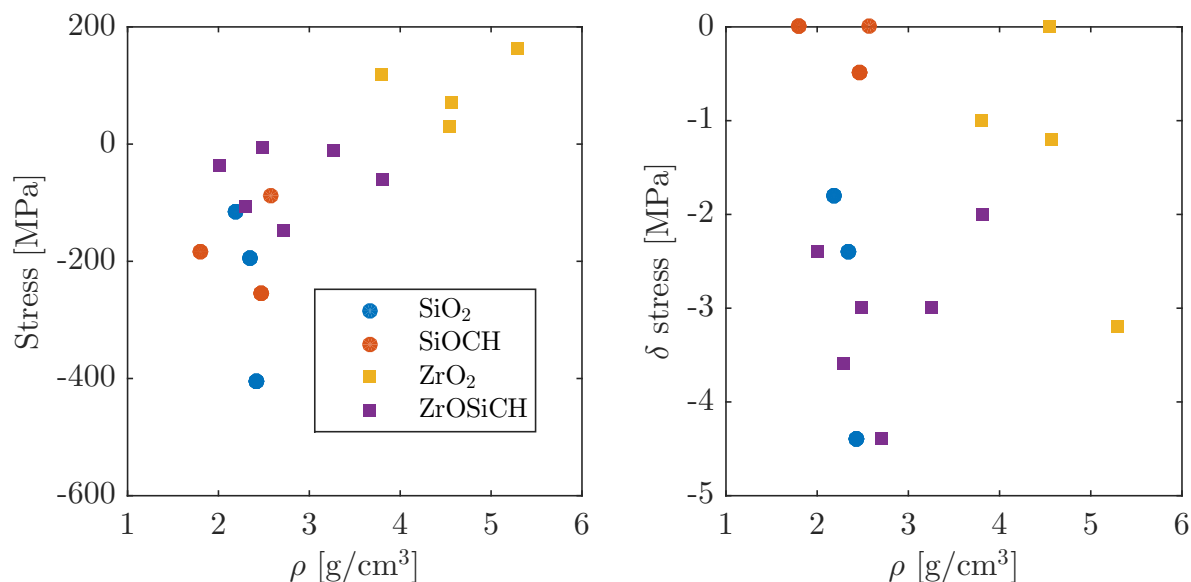


Figure 4.17 Stress après dépôt et variation de stress causée par une augmentation d'un % d'humidité en fonction de leur densité.

4.2 Stabilité environnementale

4.2.1 CR-39

Afin d'avoir une bonne idée des plages de conditions et de temps d'expositions qu'il serait pertinent d'utiliser pour tester les couches minces, des tests ont été exécutés sur des substrats de CR-39. Il se peut que par la suite, la performance des échantillons soit limitée soit par les couches minces, soit par le substrat.

Effet de l'humidité

L'effet d'une enceinte à haute humidité à une certaine température et pour une durée donnée a un effet négatif sur le vernis du CR-39, lequel se met à craquer. Les différentes expériences ont démontré que ce dernier montre des signes de défaillances lorsque sujet à plus de 90h à 60°C ou 2h à 80°C dans une enceinte saturée en humidité. Les résultats plus en détails de cette étude et les éléments clés utilisés pour régler ce problème sont sujets au dépôt d'un brevet et ne sont donc pas présentés dans ce mémoire.

Pour ce qui est du CR-39 lui-même, des tests d'humidité sur des échantillons ayant un

revêtement de SiOCH ont montré l'apparition d'une courbure importante, visible à l'oeil nu. Cette courbure était systématiquement bombée du côté de la couche mince, indiquant un rétrécissement du substrat de CR-39, donc un stress compressif dans la couche. La déflexion fut obtenue par deux mesures à l'aide d'un vernier à coulisses (figure 4.18), et est calculée comme étant $\delta = d_2 - d_1$. En partant de l'assumption que cette déflexion est sphérique, on peut calculer le rayon de courbure de l'échantillon, soit à l'aide de

$$L = 2R\theta \rightarrow \theta = \frac{L}{2R} \quad (4.1)$$

$$R \cos \theta + \delta = R \quad (4.2)$$

$$\text{donc } \delta = R(1 - \cos \theta) \approx R \frac{\theta^2}{2} \quad (4.3)$$

$$R \approx \frac{L^2}{8\delta}, \quad (4.4)$$

où L est le diamètre de la lentille initialement plane et $\cos x \approx 1 - x^2/2$. On peut ainsi obtenir les rayons de courbure des échantillons, lequel est inversement proportionnel aux contraintes. Cependant, en l'absence de données regardant le module d'Young du CR-39 en fonction du temps et des conditions de vieillissement, il est difficile de décorréler l'effet d'un tel changement avec celui d'un rétrécissement ou de changements dans le vernis. En assumant que ces changements se déroulent dans le CR-39 (aucune variation n'a été observée dans les couches minces, voir section 4.2.2), on peut poser que la variation des contraintes est décrite d'une manière analogue à lorsqu'il y a des variations thermiques, à l'aide de la formule de Stoney [74], soit

$$\Delta\sigma = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \beta_s(t, T, \%RH) = \frac{E_s d_s^2}{6R(1 - \nu_s) d_f}, \quad (4.5)$$

où $\beta_s(t, T, \%RH)$ est fonction de la durée de l'exposition à des conditions de température (T) et d'humidité ($\%RH$) données. On ne peut cependant pas calculer le stress à cause du vernis dont on ne connaît pas le comportement. Pour des conditions identiques, telles que dans la même exposition de divers échantillons, ce coefficient devrait être le même pour ces derniers, et nous devrions donc observer une relation relativement linéaire entre $1/R$ et le module d'Young des couches minces, dans la mesure où les coefficients de Poisson ne varient pas trop, soit

$$\frac{1}{R} \propto E_f \frac{\beta_s(t, T, \%RH)}{1 - \nu_f}. \quad (4.6)$$

On peut observer une telle tendance à la figure 4.19. Une série d'expériences bien simples

pourraient servir à cerner ce coefficient, soit en faisant vieillir une population de substrats à diverses combinaisons pertinentes de température et d'humidité et en mesurant le changement de diamètre et/ou d'épaisseur des lentilles en fonction du temps. Il serait idéal de faire ces mesures sans la présence du vernis, dont l'effet sera difficile, voire impossible, de décorrélérer de celui du substrat.

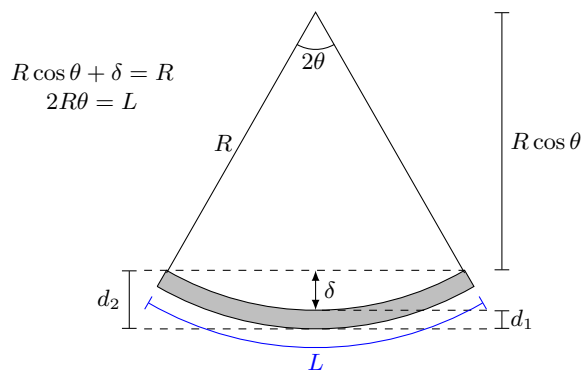


Figure 4.18 Schéma de la courbure d'un substrat de CR-39 et la méthode utilisée pour en trouver la déflexion.

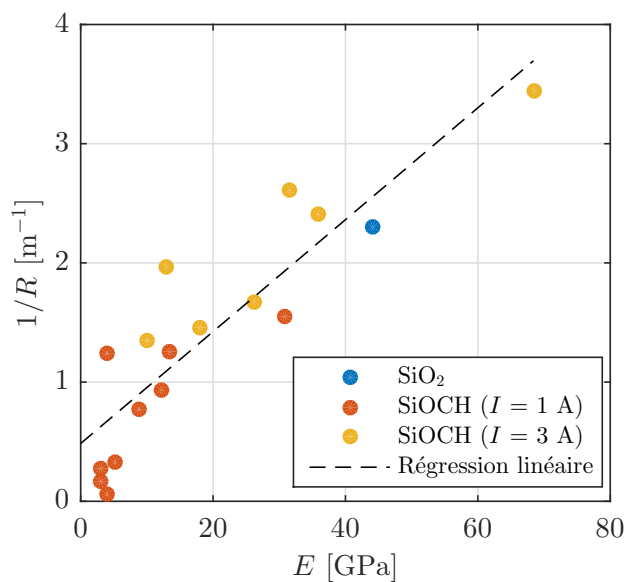


Figure 4.19 Inverse du rayon de courbure des lentilles en fonction du module d'Young de la couche mince à sa surface.

Effet des radiations ultraviolettes

Avant de tester la stabilité des couches minces, il est pertinent de caractériser celle du substrat, surtout dans le cas où il s'agit d'un substrat de polymère comme le CR-39. Le substrat fut donc exposé pour des durées de 50 à 600 heures. Cette expérience fut réalisée sur deux substrats de CR-39 avec vernis et deux sans vernis. La déflexion des substrats fut mesurée à l'aide d'un vernier à coulisse après chaque exposition (figure 4.20), alors que la transmission fut mesurée initialement et après 100 heures (figure 4.21).

On remarque que le substrat se met à se recourber de manière significative après seulement 50 heures et ce à rendre concave la côté faisant face à la source UV (figure 4.18). Cela indique que les UV font rétrécir le CR-39. La dose d'UV reçue par unité d'épaisseur peut être trouvée à l'aide de la loi de Beer-Lambert, soit

$$T(z) = e^{-\alpha z}, \quad (4.7)$$

$$A(z) = 1 - T = 1 - e^{-\alpha z}, \quad (4.8)$$

$$\frac{dA}{dz} = \alpha T(z) = \alpha e^{-\alpha z}, \quad (4.9)$$

où T , A , α et z sont la transmittance, l'absorbance, le coefficient d'absorption et la profondeur de pénétration dans le matériau, respectivement. En utilisant le coefficient d'extinction du CR-39 mesuré préalablement (figure 4.4) et à l'aide de

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.10)$$

$$z_\chi = -\frac{\ln \chi}{\alpha}, \quad (4.11)$$

où z est la profondeur de pénétration correspondant au point où la transmittance vaut χ , on peut calculer la profondeur de pénétration à différentes transmittances. Ces valeurs de profondeur de pénétration sont présentées à la figure 4.22, où une atténuation de 99% correspond à la profondeur à laquelle la transmittance atteint 1% à cette longueur d'onde. On voit ainsi que tout dépendamment à partir de quelle longueur d'onde les UV endommagent le CR-39, le rétrécissement ne sera pas uniforme tout au long de l'épaisseur, ce qui peut expliquer la courbure observée sur les échantillons. Cependant, il est important de noter que ces calculs ne tiennent pas compte d'une variation du coefficient d'extinction, k , suite à l'exposition et ne sont donc qu'une approximation.

La valeur de la déflexion relative $(d_2 - d_1)/d_1 = \delta/d_1$ est présentée à la figure 4.20 pour le

CR-39 seul ainsi que lorsqu'il est recouvert d'un vernis. On remarque que la présence du vernis augmente légèrement la déflexion des échantillons.

Pour ce qui est de la transmission, dans le cas du CR-39 à nu, on remarque une augmentation allant jusqu'à 3% en transmission dans les faibles longueurs d'onde, alors qu'elle ne change pas de manière problématique pour le reste du visible. Dans le cas du substrat + vernis, on observe une faible diminution (1%) en transmission, toujours dans les faibles longueurs d'onde. Des analyses chimiques plus poussées, telles que du XPS, seraient requises afin de mieux comprendre les modifications ayant causées ces changements.

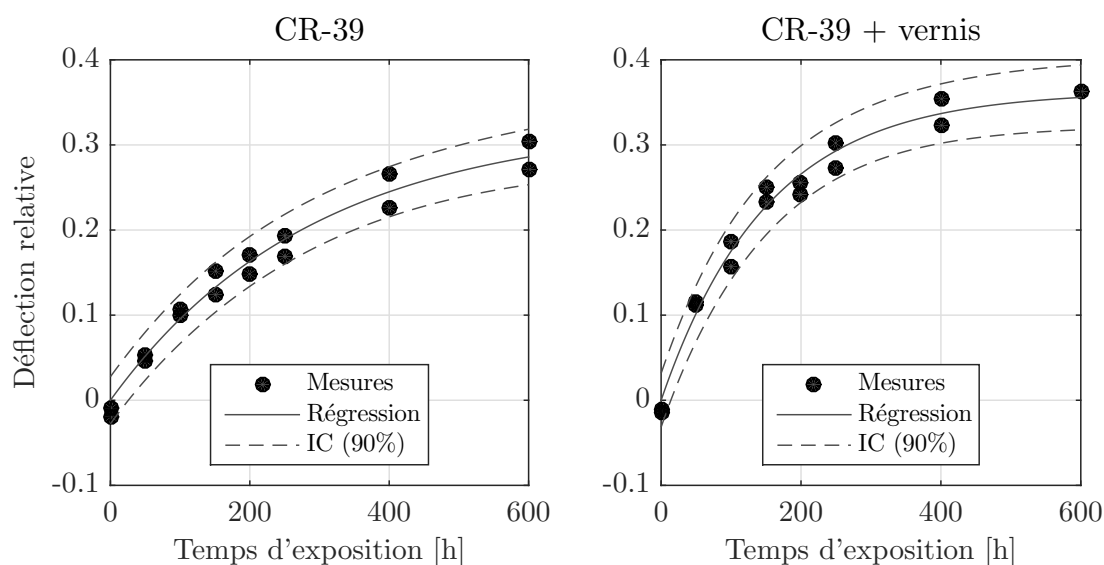


Figure 4.20 Déflexion relative du CR-39 suite à une exposition prolongée aux radiations ultraviolettes dans le simulateur solaire.

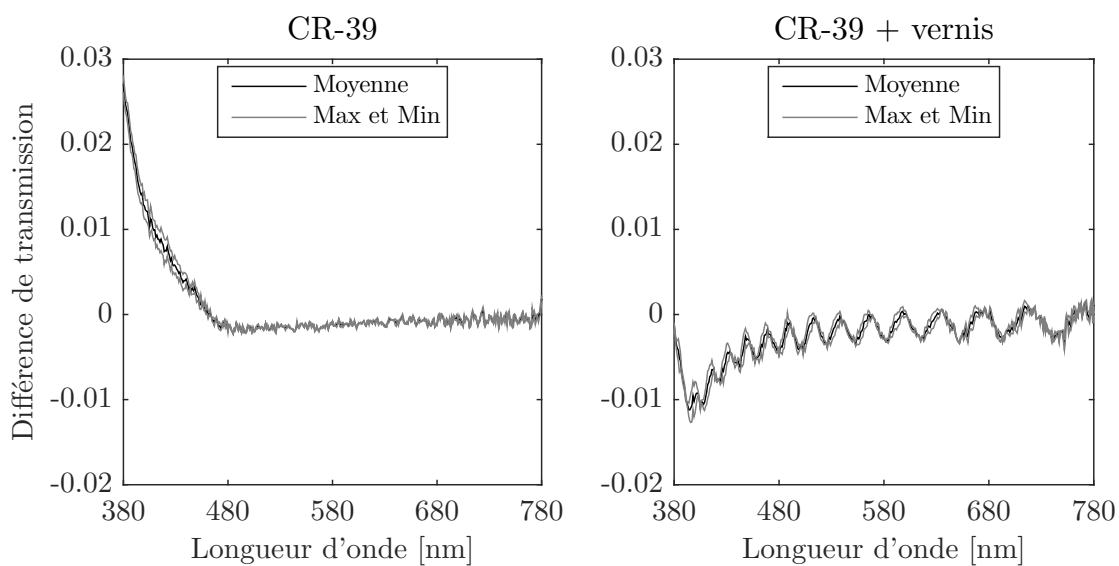


Figure 4.21 Changements en transmission suite au vieillissement dans le simulateur solaire.

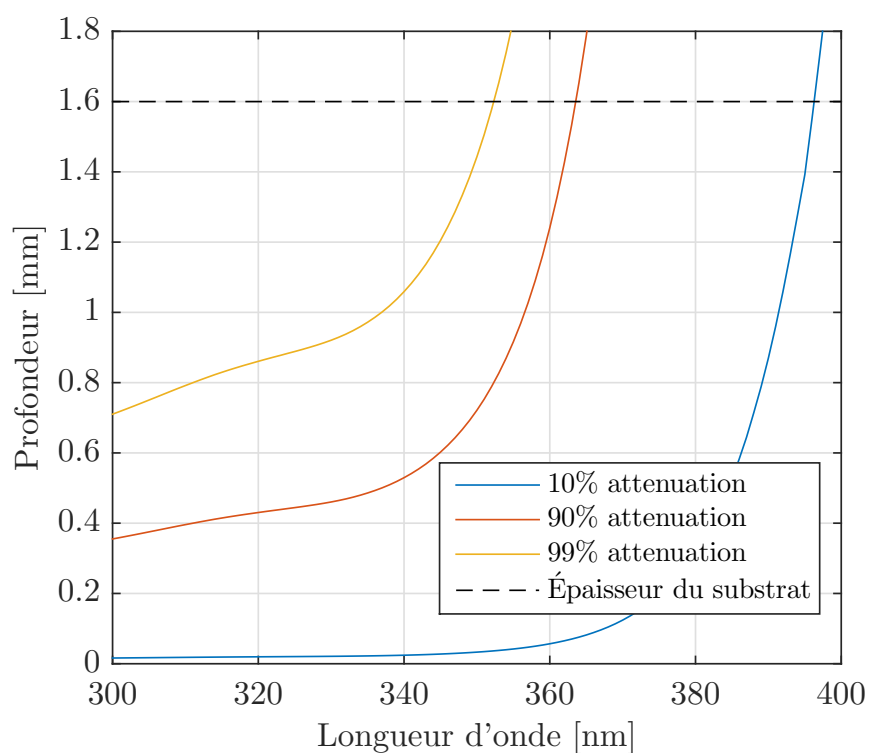


Figure 4.22 Profondeur de pénétration de la lumière à différentes longueurs d'onde et pour différentes atténuations.

4.2.2 Couches hybrides - SiOCH à base d'octamethylcyclotetrasiloxane

Dans cette sous-section, il sera question de la stabilité environnementale des couches minces à base d'OMCTS. Puisque c'était plus tôt dans le projet, moins de tests environnementaux avaient été sélectionnés ; plus le projet a avancé, plus certains tests nous ont semblé être pertinents et ont donc été ajoutés. Il sera donc question ici de l'exposition aux radiations ultraviolettes ainsi qu'à un environnement à haute humidité relative.

Effet des radiations ultraviolettes

Pour ce qui est des radiations ultraviolettes, on remarque que certains échantillons déposés à 3 ampères, lorsque le débit de précurseur est supérieur à 10 sccm, ont tendance à voir leur indice de réfraction varier plus que l'incertitude sur la régression (figure 4.23). Par contre, la variation reste tout de même très faible (inférieure à 0.02) et pourrait, bien que peu probable, être causée par une variation de la quantité d'eau absorbée dans la couche. Pour ce qui est des échantillons déposés à 1 ampère, la variation, bien qu'inférieure à l'incertitude, est systématiquement vers le bas. Pour ce qui est des aires des pics de CH_3 , on remarque une diminution pour les échantillons déposés à 3 A et à faible débit par rapport à ceux déposés à 1 A et à haut débit. Cependant, ce pic était déjà de petite aire et il se pourrait que cette différence soit incluse dans l'erreur sur la mesure. Les échantillons à débit plus élevés ne semblent pas varier pas de manière significative (figure 4.24).

De plus, aucune variation significative n'est observée pour ce qui est des propriétés mécaniques (obtenues par nanoindentation) des couches minces. On peut voir à la figure 4.25 que le module d'Young et la dureté restent très stables après l'Exposition.

On peut donc en conclure de ces résultats que les couches minces hybrides sont généralement stables et ne se dégradent pas après exposition aux radiations ultraviolettes, puisque les variations d'indice de réfraction sont restées relativement faibles et que les revêtements sont restés transparents. Il faudrait cependant considérer rester sous 10 sccm de précurseur pour des dépôts à 3 ampères, puisque des débits supérieurs ont vu des variations plus élevées.

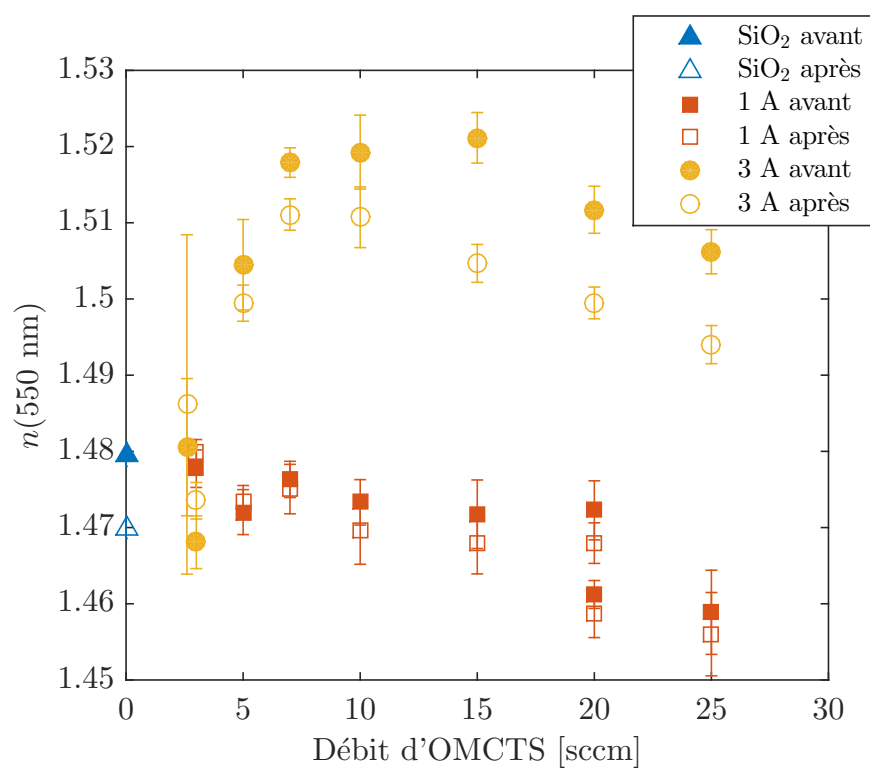


Figure 4.23 Indice de réfraction avant et après 200 heures d'exposition aux radiations ultra-violettes.

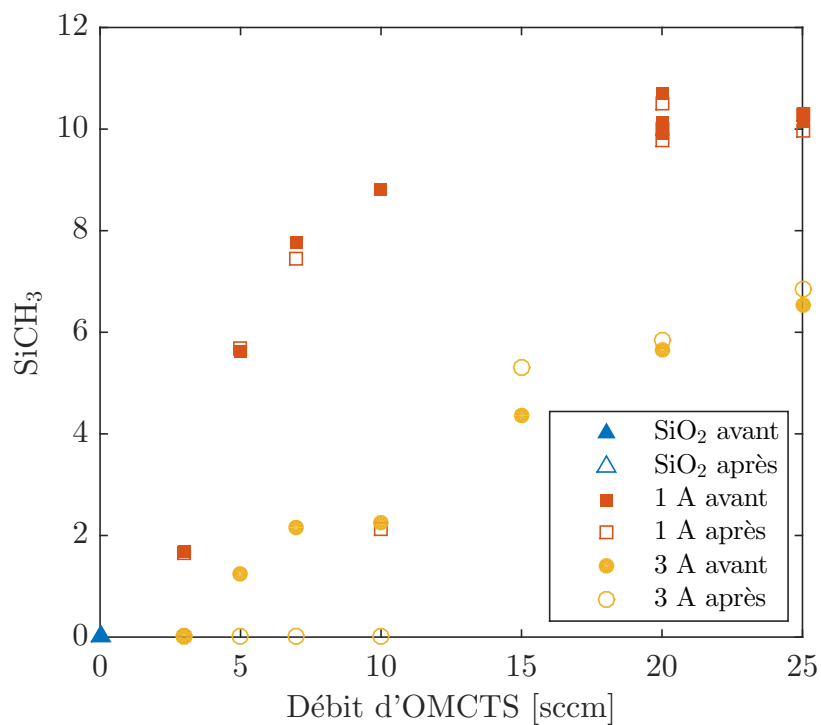


Figure 4.24 Aire du pic de SiCH_3 avant (marqueurs pleins) et après (marqueurs vides) une exposition de 200 heures aux UV.

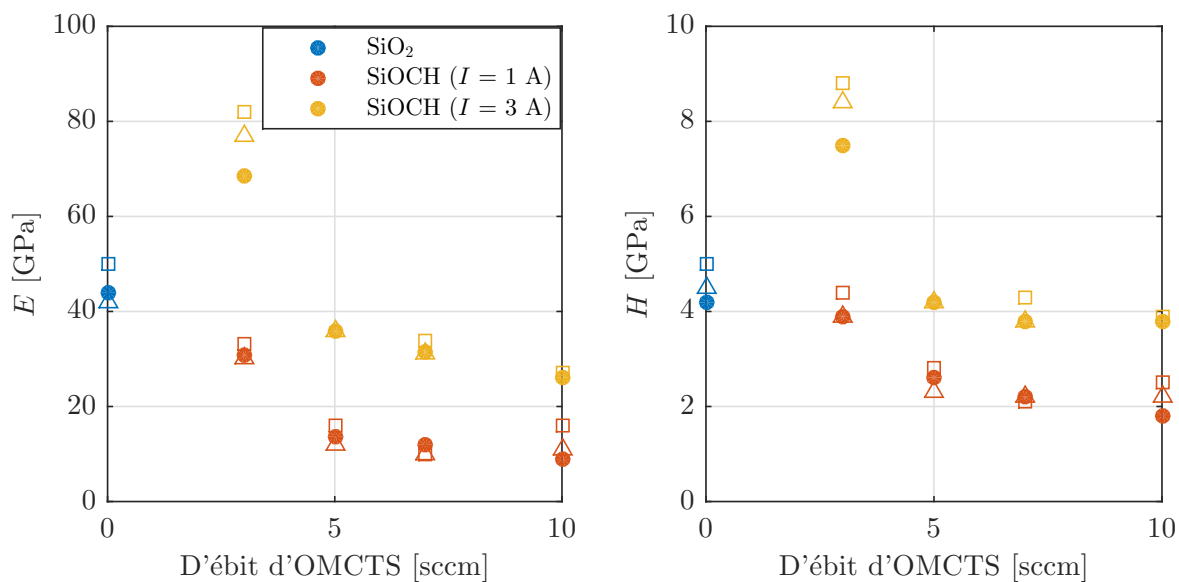


Figure 4.25 Résultats de nanoindentation sur les couches minces de SiOCH après le dépôt (●), après le test d'irradiation aux UV (□) et après le test d'humidité (Δ). Mis à part un résultat, les propriétés mécaniques des couches minces semblent stables.

Test d'humidité

Le test d'humidité, quant à lui, a donné des résultats intéressants pour ce qui est de la capacité de la couche mince à ne pas craquer lorsqu'elle est soumise à un important stress en tension, puisque l'humidité et la température causent une expansion, laquelle est plus importante dans le substrat. On peut voir aux figures 4.26 et 4.27 que les couches hybrides déposées à 1 ampère semblent craquer alors que celles à 3 ampères s'en sortent indemnes. Par la même occasion, on observe que le vernis craque dans tous les cas. Des mesures de profilométrie faites par la suite ont démontré que les craques pour les couches à 1 ampère n'étaient pas dans la couche mince de SiOCH , mais dans le vernis sous cette dernière. Une explication à cela pourrait être que les couches à 3 ampères ayant un module d'Young plus élevé ont protégé le vernis en l'empêchant d'être étiré jusqu'à défaillance, alors que les couches à 1 ampère étant plus élastiques ont survécues alors que le vernis fut détruit. C'est ce que l'on peut observer à la figure 4.28, laquelle montre les dommages sur le vernis, cette fois-ci sans revêtement (à gauche). Dans la partie de droite, on observe une couche mince de SiO_2 déposée par évaporation, laquelle n'a pas passé le test.

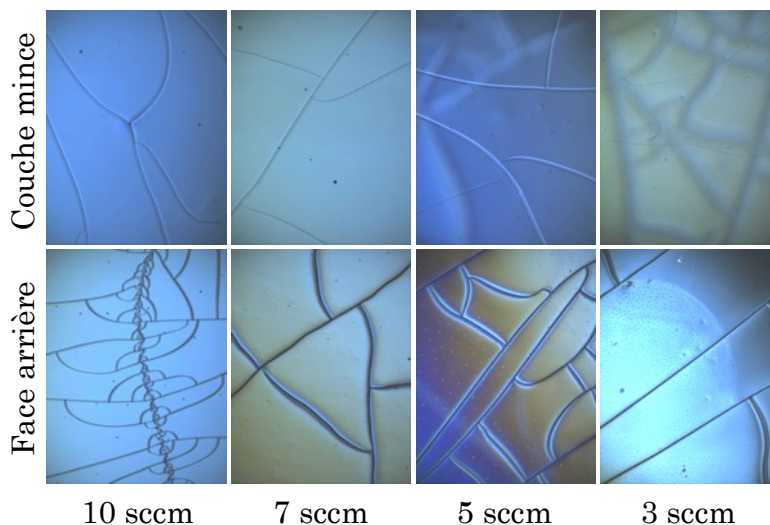


Figure 4.26 Photos de l'état des échantillons déposés à $I_{emiss} = 1$ A ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).

Afin de pallier à l'échec du vernis lors de certaines conditions, la prochaine étape n'inclura que des couches déposées à 3 ampères à des débits inférieurs à 10 sccm de précurseur. Ces mêmes couches minces, sur substrat de silicium, ont été sujettes au même test d'humidité. Le but ici était d'investiguer l'effet de ce test sur les propriétés optiques et mécaniques des

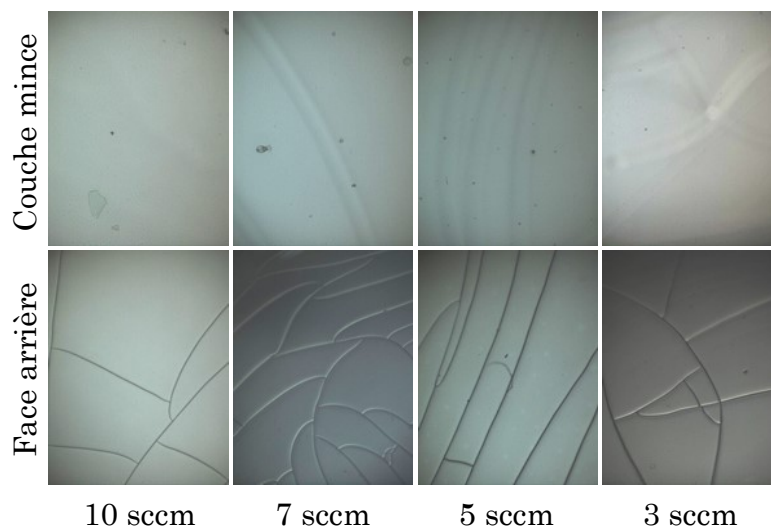


Figure 4.27 Photos de l'état des échantillons déposés à $I_{emiss} = 3$ A ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).

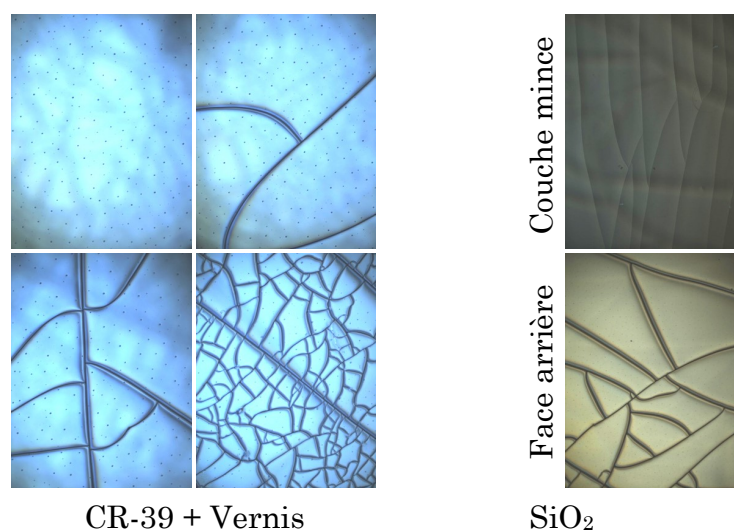


Figure 4.28 Photos de l'état des échantillons de CR-39 avec vernis et de SiO_2 sur CR-39 ayant subi le test d'humidité (2h à 80°C).

couches. On peut observer aux figures 4.29 et 4.25 que ces propriétés restent inchangées par le test.

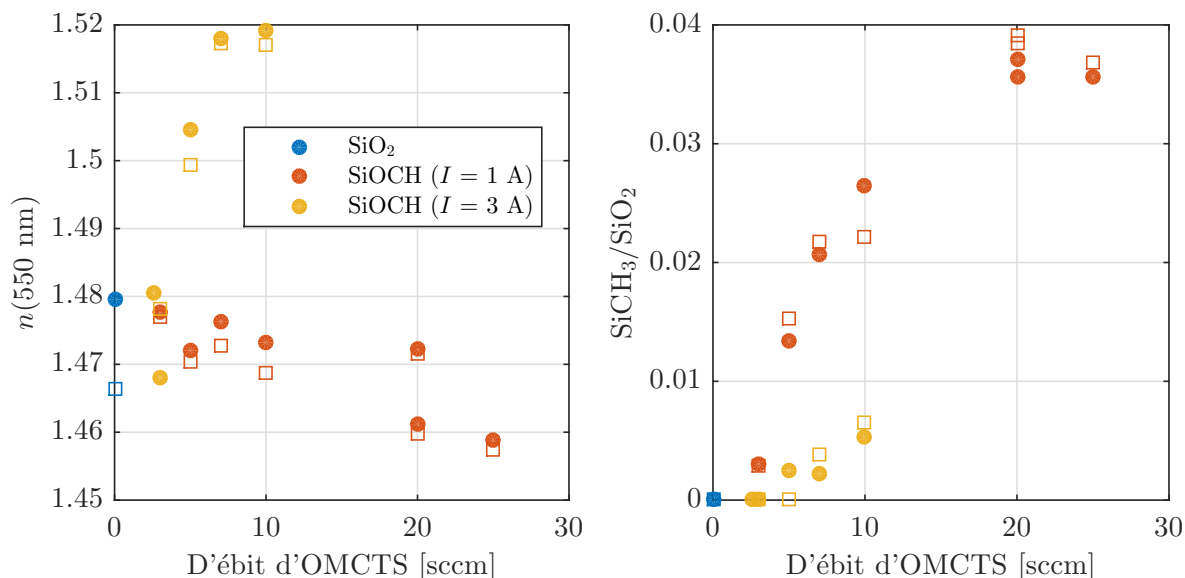


Figure 4.29 Comparaison de l'indice de réfraction à 550 nm et du ratio $\text{SiCH}_3/\text{SiO}_2$ des couches minces avant (●) et après (□) le test d'humidité.

4.2.3 Couches minces à base de decamethyltetrasiloxane

Dans cette sous-section, les résultats quant à la stabilité environnementale des couches minces déposées à l'aide de DMTS seront abordés. Ces couches consisteront en des hybrides de SiOCH et des mélanges DMTS-ZrO_2 . Ces couches hybrides sont comparées à des couches inorganiques de SiO_2 et ZrO_2 .

Température

Afin de caractériser à quel point les couches minces déposées sont capables de résister au stress généré lorsque la température est augmentée, les échantillons sur substrat de CR-39 furent maintenus pour une durée d'une heure à chaque température allant de 50°C à 110°C par bond de 10°C . Les résultats de ce test (figure 4.30) montrent un lien direct entre la densité de la couche et la température à laquelle il y a apparition de craques. Cette tendance est en accord avec l'évaluation du stress dans les échantillons (figure 4.31) à l'aide de Stoney [74] ainsi que le fait que les échantillons ayant montré le meilleur recouvrement élastique étaient ceux de SiOCH .

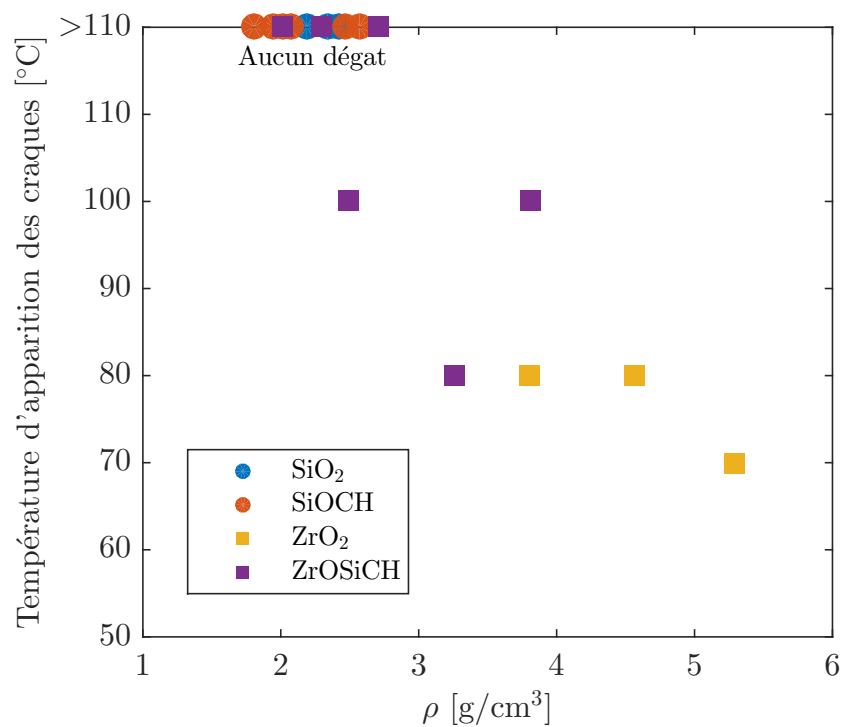


Figure 4.30 Résultats du test de température critique d'initiation des craques dans les couches minces déposées sur substrat de CR-39.

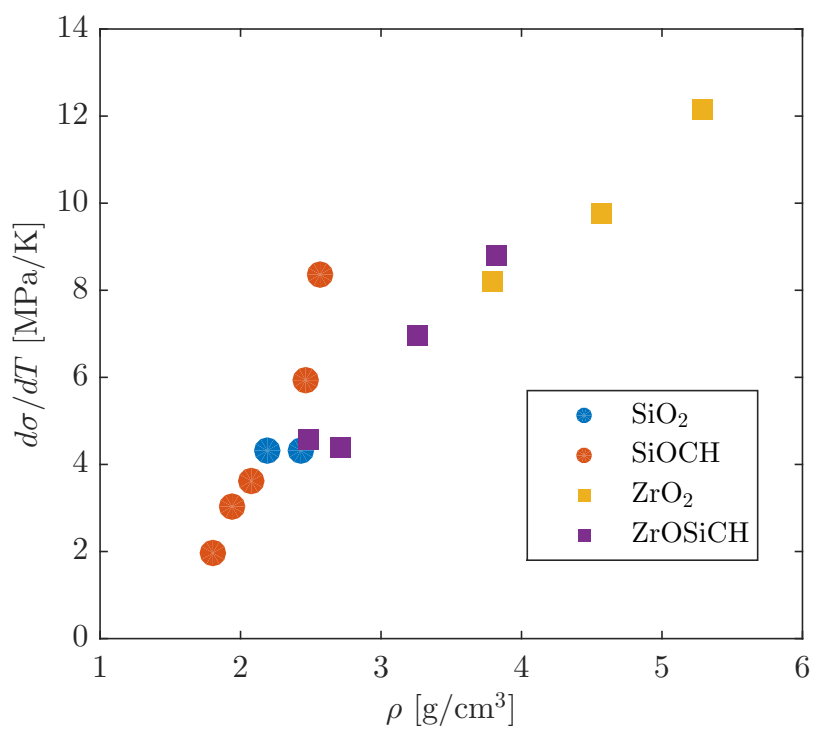


Figure 4.31 Variation de contraintes par °C dans les couches minces déposées sur CR-39. Ces valeurs sont calculées à l'aide du module d'Young mesuré par nanoindentation et de l'expansion thermique mesurée sur substrat de silicium.

Humidité

Ensuite, pour tester la performance du système sous des conditions extrêmes en termes d'humidité et de température, les échantillons furent gardés pendant 2 heures dans une enceinte à 100% d'humidité relative à 60°C et à 80°C. Cette fois-ci, on observe une tendance non liée à la densité (figure 4.32). On peut observer ici que sauf exception, les couches hybrides performant beaucoup mieux que leurs contreparties inorganiques, puisqu'elles commencent à craquer après 80°C ou ont même survécu le test haut la main. En estimant la variation de stress sur CR-39 (figure 4.33), on remarque que les couches inorganiques seront sujettes à une évolution vers des contraintes plus en tension avec une augmentation de l'humidité. Cette évolution corrèle avec les défaillances observées dans les échantillons à base de zircone, mais semble contradictoire dans le cas de certains échantillons de SiOCH, lesquels ont des variations estimées supérieures aux couches de SiO₂. Cependant, le SiOCH a montré un comportement plus élastique en nanoindentation et peut, très probablement, accepter une plus grande déformation sans faillir.

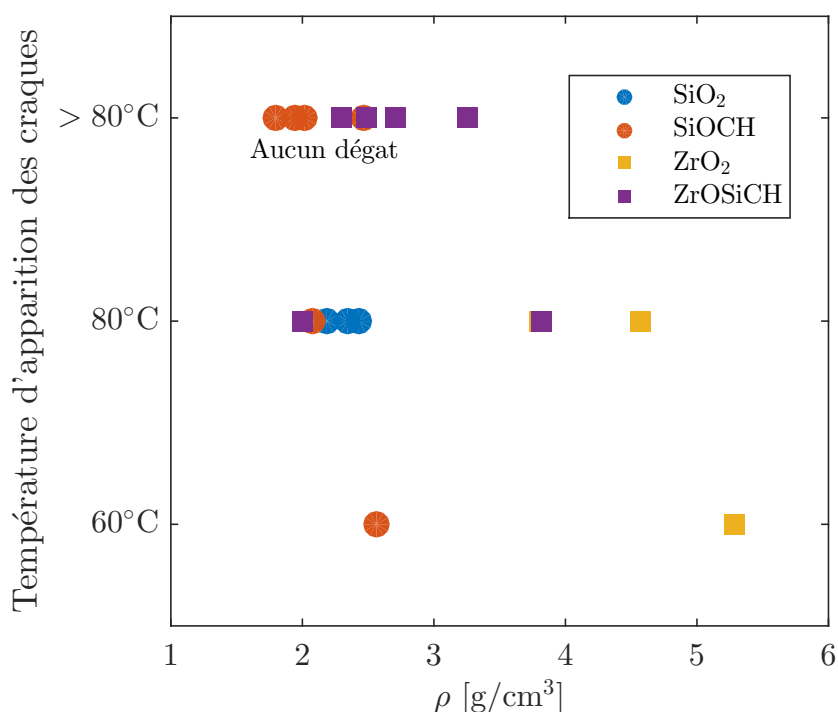


Figure 4.32 Résultats du test d'humidité à différentes températures et/ou durées sur les couches minces déposées sur substrat de CR-39.

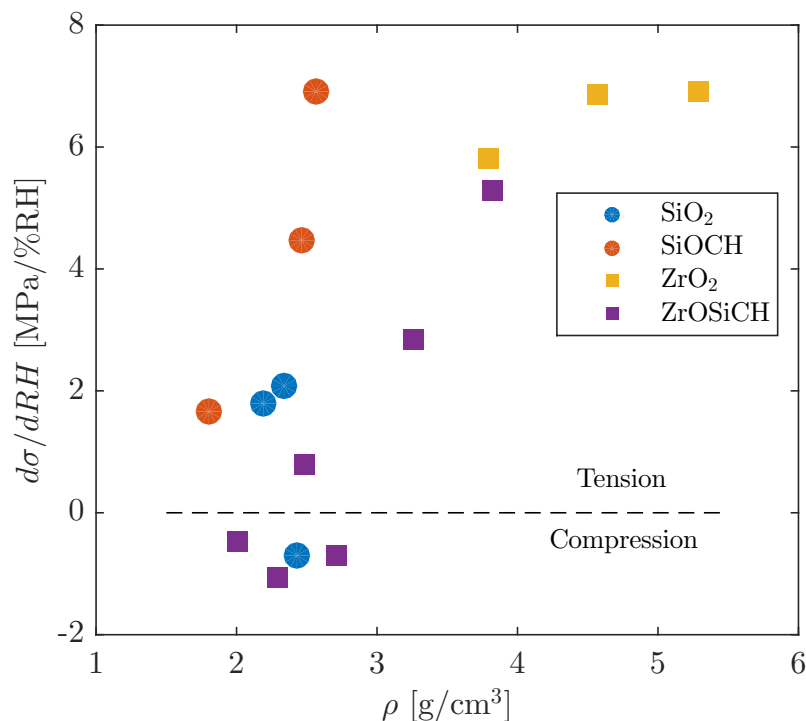


Figure 4.33 Estimé de la variation de stress par % d'humidité relative. On remarque une diminution du stress dans le cas du ZrOSiCH.

Radiations ultraviolettes et solution saline

Bien qu'il ait été déterminé à la sous-section 2.5.4 que les couches minces de SiOCH étaient stables et que le changement de précurseur devrait, *a priori*, ne rien changer à ce sujet, le test est plus pertinent sur les échantillons de ZrOSiCH qui n'a jamais été testé. De plus, il avait été montré que des hybrides de TiSiOCH (co déposition de TiO₂ évaporé et de SiOCH) et TiOCH (TiOCH déposé par IBACVD à l'aide du précurseur TTIP), n'étaient pas toujours stables aux UV, et ce à cause de la nature photoactive du TiO₂. Bien qu'il n'y ait rien pour pointer vers une quelconque photoactivité du côté du zircon, le test fut exécuté pour en être certain.

Afin de ne pas être influencés par les variations d'indice et d'épaisseur présentes dans les échantillons lesquelles proviennent d'une certaine non-uniformité lors des dépôts, des mesures de cartographies éllipsométriques ont été effectuées sur les couches simples déposées sur des gaufres de silicium de 2 pouces de diamètre. Les variations relatives obtenues, ici calculées à partir de 3 écarts-types sur les valeurs moyennes, nous donnent une idée de ce à quoi s'attendre comme variations maximales n'étant pas causées par les tests. On peut observer des variations de l'ordre de 0.9% pour l'indice de réfraction et de 3.6% pour l'épais-

seur. Ces variations sont dénotées par des cercles pleins (\bullet) à la figure 4.34. De plus, si on compare ces variations à celles mesurées après les tests d'irradiation aux UV (Δ) et d'immersion dans une solution saline (\square), on remarque que peu d'échantillons ont des variations significatives en épaisseur, alors que plusieurs voient leur indice varier de plus d'un pour cent.

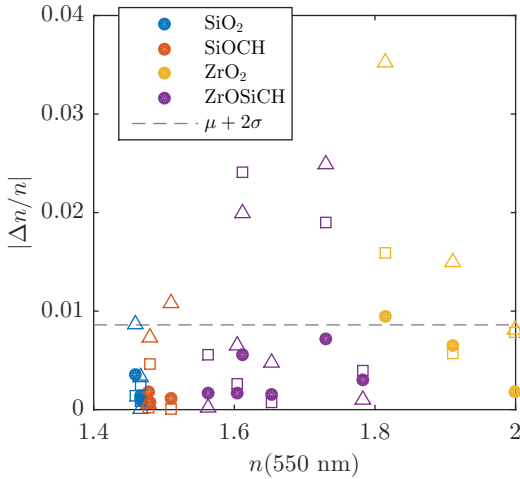
Les valeurs des variations maximales pour chacun de ces tests sont présentées à la table 4.4. En soustrayant cette variation typique de la variation après test, on obtient la variation corrigée. Cette variation peut ensuite être utilisée afin d'évaluer quel pourraient être les changements colorimétriques et spectraux y étant associés, lesquels se retrouvent également dans ce tableau. Les variations colorimétriques ont été calculées à l'aide des spectres en assumant un illuminant D65 et un observateur standard CIE1931. Ces variations ont été calculées 5000 fois après avoir induit des variations aléatoires sur l'indice et les épaisseurs des couches d'un filtre antireflet à 4 couches¹, ces dernières pouvant aller jusqu'à la valeur corrigée pour la non-uniformité. Les résultats spectraux et colorimétriques de ces simulations sont présentés aux figures 4.35 et 4.36.

Afin d'avoir une meilleure idée des variations acceptables pour ce design en particulier, d'autres simulations ont été exécutées à plusieurs variations d'indice et d'épaisseurs déterminées afin de créer une carte des variations colorimétriques associées (figure 4.37). Puisqu'il est préférable de ne pas dépasser une valeur de ΔE_{00} de 2-3, ce qui correspond à la limite où une personne normale commence à percevoir une différence, des variations d'indices de plus de 1% et d'épaisseur de plus de 2% sont à proscrire.

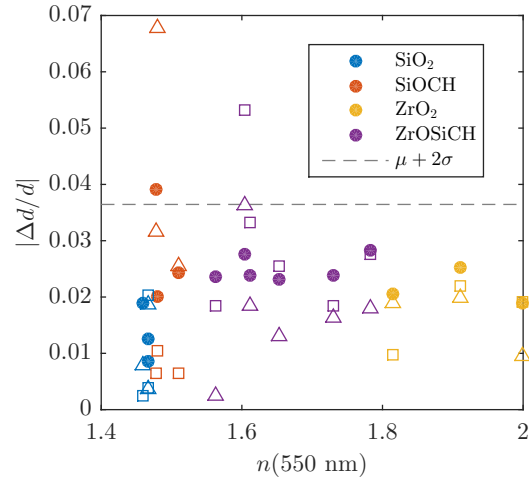
1. Le design choisi pour les simulations fut le filtre #1 - eB inorganique, présenté à l'annexe A.

Tableau 4.4 Variations typiques causées par la non-uniformité des dépôts sur des substrats de silicium de 2 pouces de diamètre comparés aux variations maximales après les tests d'UV et de solution saline. Les deux dernières colonnes sont les variations après tests moins les variations pouvant être causées par la non-uniformité. Les valeurs de ΔE_{00} présentées proviennent des simulations utilisant les erreurs relatives qui leur sont associées. Les variables μ et σ ici représentent la moyenne et l'écart-type, respectivement.

	Non-uniformité	UV	Solution saline	UV (corrigé)	Solution saline (corrigé)
$ \Delta n/n $	0.86%	3.52%	2.41%	2.66%	1.55%
$ \Delta d/d $	3.64%	6.79%	5.32%	3.14%	1.67%
$\mu[\Delta E_{00}]$	2.42	5.68	4.06	3.12	1.73
$3\sigma[\Delta E_{00}]$	3.26	9.85	6.67	5.27	2.62
$\mu + 3\sigma$	5.68	15.53	10.73	8.39	4.34
Max ΔE_{00}	6.90	24.98	16.41	12.96	5.52

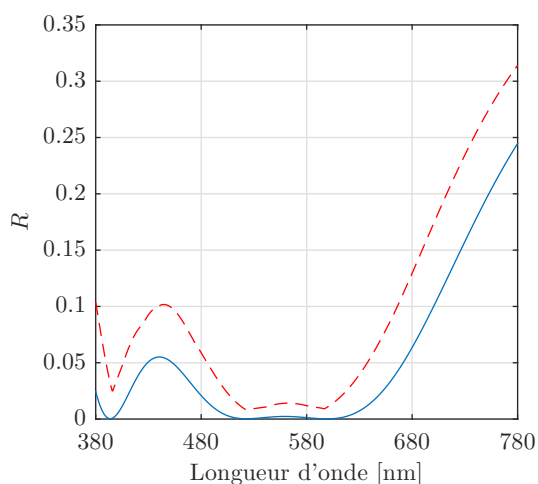


(a) Différences d'indice de réfraction.

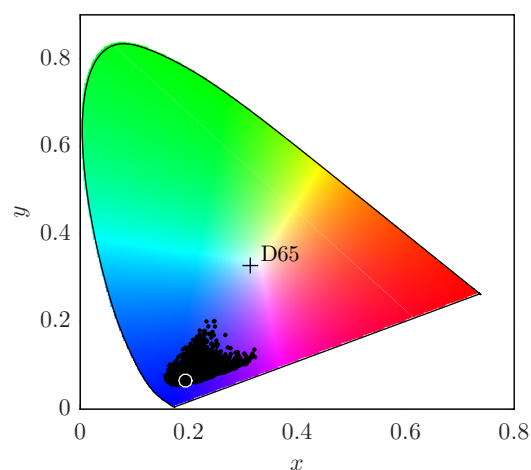


(b) Différences d'épaisseur.

Figure 4.34 Différences d'indice de réfraction et d'épaisseur : à l'intérieur du même échantillon (●), après le test d'UV (Δ) et après le test de la solution saline (□). On remarque que les variations normales (c'est-à-dire sans test) des échantillons sont d'environ 0.9% pour n et de 3.6% pour l'épaisseur (d). Les variations d'indices de réfraction sont donc probablement causées par les tests de vieillissements, alors que les variations d'épaisseur sont probablement causées par des différences occasionnées lors du dépôt.

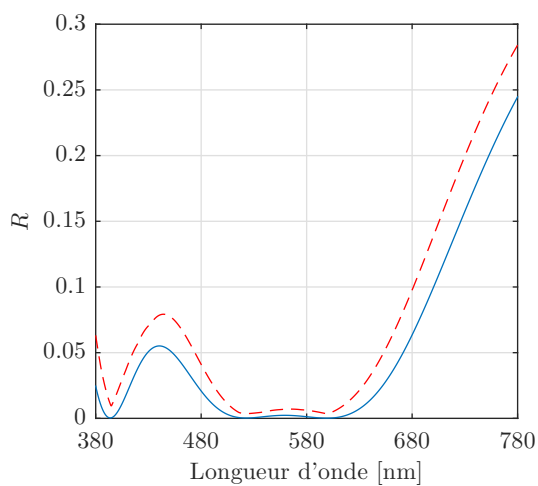


(a) Différences spectrales maximales.

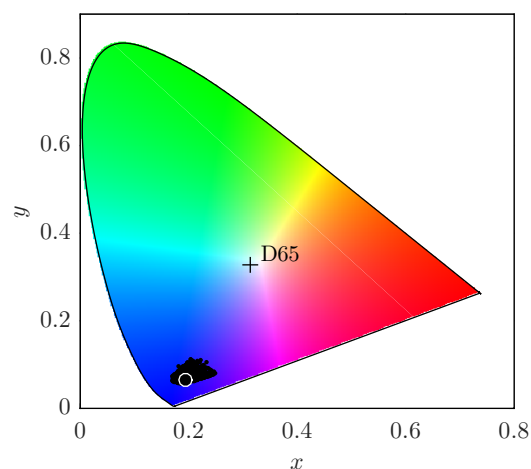


(b) Différences colorimétriques. La couleur du design initial est représentée par un cercle blanc vide.

Figure 4.35 Simulation (5000 essais) des changements spectraux et colorimétriques associés avec des erreurs aléatoires de 2.7% sur n et 3.1% sur l'épaisseur. On obtient ici une différence colorimétrique de $\Delta E_{00} = 3.12 \pm 5.27$ (max = 12.96) par rapport au design initial.



(a) Différences spectrales maximales.



(b) Différences colorimétriques. La couleur du design initial est représentée par un cercle blanc vide.

Figure 4.36 Simulation (5000 essais) des changements spectraux et colorimétriques associés avec des erreurs aléatoires de 1.6% sur n et 1.7% sur l'épaisseur. On obtient ici une différence colorimétrique de $\Delta E_{00} = 1.73 \pm 2.62$ (max = 5.52) par rapport au design initial.

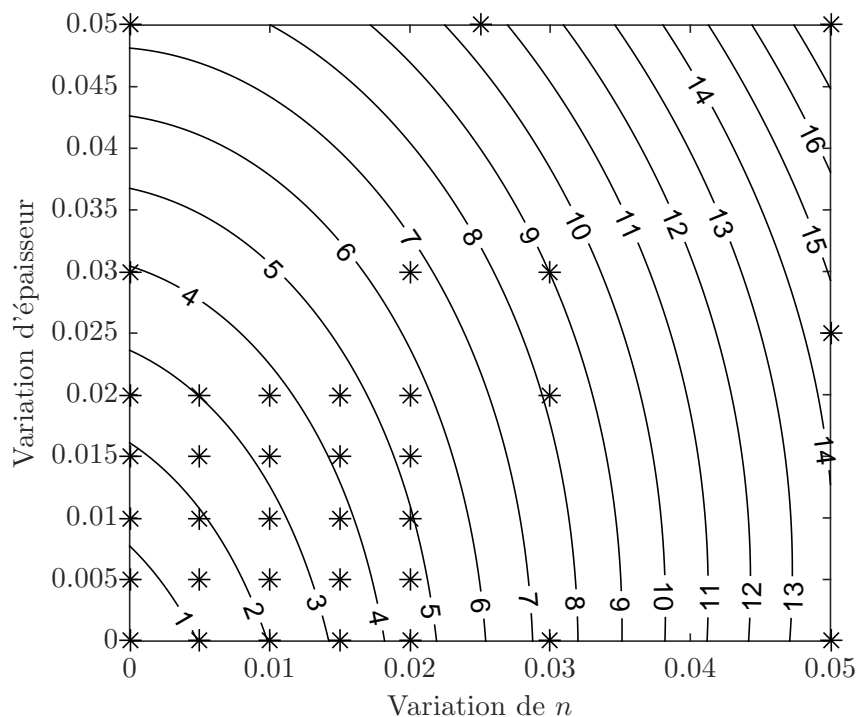


Figure 4.37 Simulations de la différence colorimétrique pour diverses erreurs aléatoires sur l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches dans un empilement antireflet à 4 couches. Les lignes de contour représentent une surface polynomiale issue d'une régression sur les valeurs de ΔE_{00} simulées (*).

4.3 Empilements antireflets

À l'aide des couches présentées à la section 4.1, lesquelles ont bien performé dans les tests de stabilité environnementale, des filtres antireflets ont été conçus et fabriqués. Puisque notre partenaire industriel utilise principalement un design de filtre à 4 couches, ce design fut adopté pour la déposition. Puisque les mélanges de ZrO_2 et de SiOCH ont rendu accessible une grande plage d'indices de réfraction, un second design impliquant 3 couches d'indices différents fut essayé. Les designs de base (pré optimisation) de ces deux types de filtres sont présentés aux figures 2.5a et 2.4a à la section 2.2. Dans cette section, les spectres de transmission après déposition ainsi que les résultats aux tests de stabilité de ces filtres seront présentés. Ces filtres sont

- un standard inorganique déposé uniquement par évaporation ;
- un standard inorganique déposé par évaporation avec assistance ionique ;
- les 3 premières couches (inorganiques) déposées par évaporation, la dernière (SiOCH) par IBACVD ;

- un filtre composé uniquement de couches hybrides (SiOCH et ZrOSiCH) ;
- un filtre hybride-inorganique-hybride avec le design MHL (section 2.2.3).

4.3.1 Spectre de transmission des filtres

Après dépôt, la transmission de tous les filtres déposés sur CR-39 fut mesurée et comparée à la transmission prévue par le design. Ces spectres comparatifs sont présentés aux figures 4.38 à 4.42. On remarque que les spectres sont tous décalés vers le rouge. Ce décalage est dû au fait que le taux de dépôt est plus élevé sur CR-39 que sur silicium, alors que les temps de dépôt furent calibrés à partir des épaisseurs sur silicium. Ces erreurs peuvent aisément être éliminées en recalibrant les temps à l'aide des épaisseurs voulues et des épaisseurs mesurées sur CR-39 par ellipsométrie. On peut également remarquer de petites franges très nombreuses lesquelles n'étaient pas présentes dans le design. Ces dernières sont dues à la présence du vernis, lequel a une épaisseur pouvant varier de $2.8\ \mu\text{m}$ à $3.6\ \mu\text{m}$ et n'as pas été considéré lors de l'optimisation des filtres. Bien que les filtres soient un peu décalés spectralement, les différences d'épaisseurs ne sont pas terriblement trop grandes et les résultats des tests de stabilité des empilements devraient être valides, du moins comme preuve de concept. Ces différences sont présentées dans le tableau A.1.

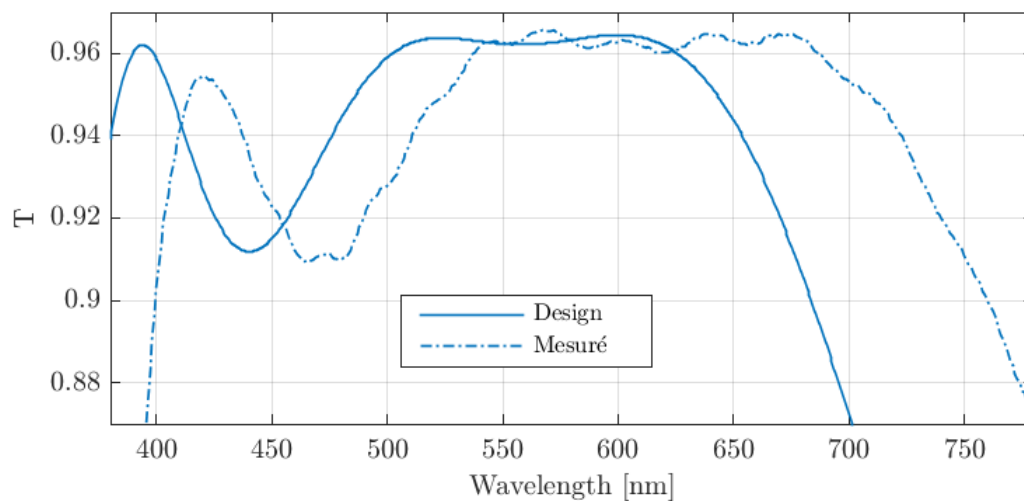


Figure 4.38 Comparaison entre le design et le filtre déposé par évaporation (tout inorganique).

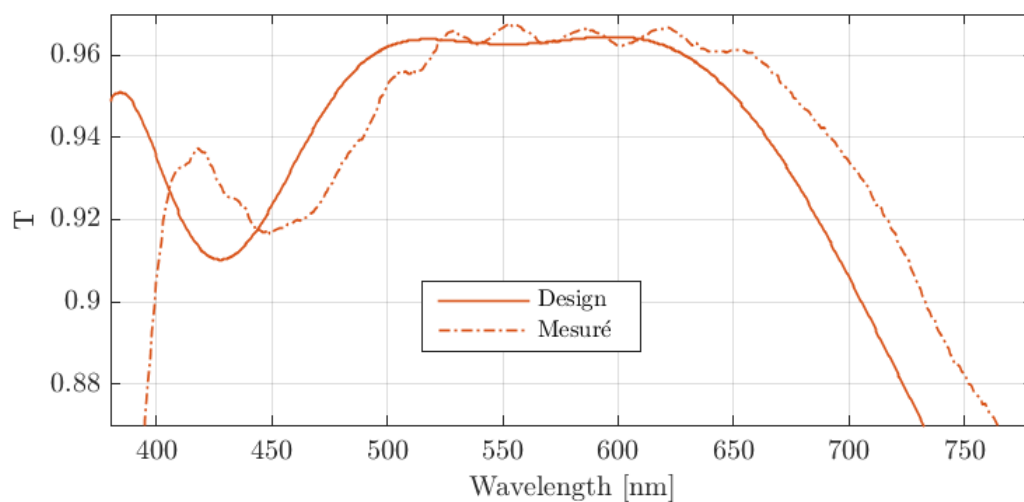


Figure 4.39 Comparaison entre le design et le filtre déposé par évaporation avec assistance ionique (tout inorganique).

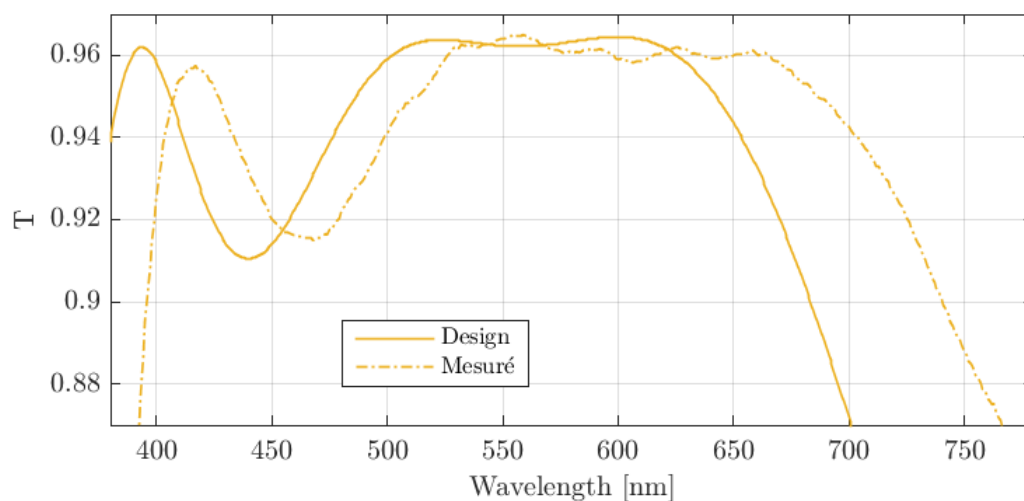


Figure 4.40 Comparaison entre le design et le filtre dont les 3 premières couches sont déposées par évaporation et la 4^e (SiOCH) par iBACVD.

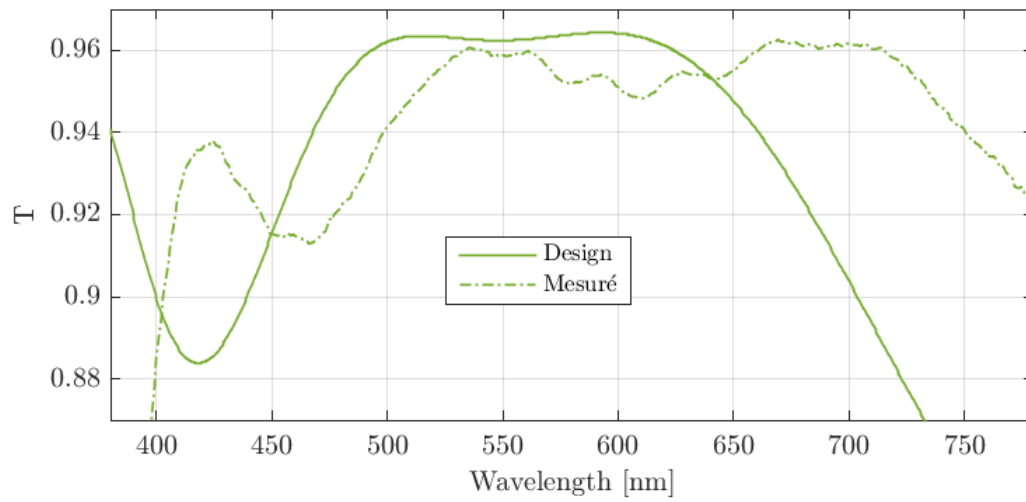


Figure 4.41 Comparaison entre le design et le filtre tout hybride.

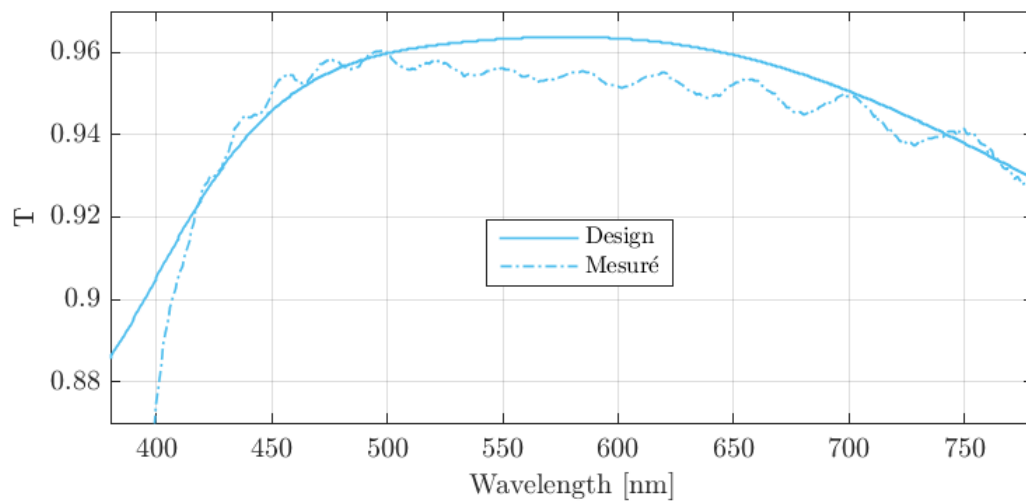


Figure 4.42 Comparaison entre le design et le filtre à 3 couches (MHL).

4.3.2 Résultats des tests de stabilité

La dernière étape des tests de stabilité consiste en l'évaluation de la performance des couches hybrides lorsqu'elles sont intégrées dans un design de filtre antireflet. Cette section présente les résultats des tests de température critique d'apparition des craques, d'humidité, d'irradiations ultraviolettes et d'immersion dans une solution saline. Puisqu'il s'agit de tests sur des empilements et qu'il y a beaucoup moins d'échantillons à mesurer, les techniques de caractérisation choisies furent un peu plus poussées. Pour les tests impliquant des défaillances mécaniques (température et humidité), des mesures de diffusion (*haze*) furent exécutées en plus de l'observation au microscope optique. De cette manière, on ajoute un aspect quantitatif à la caractérisation des échantillons. Pour ce qui est des tests d'irradiation UV, les mesures furent exécutées sur les échantillons déposés sur silicium afin d'avoir une meilleure idée de l'effet sur l'empilement et d'éliminer la contribution du CR-39, lequel est dégradé par les UV. Finalement, les tests de solution saline furent exécutés de la même manière que pour les couches simples, mais des mesures de *haze* et de couleur furent ajoutées.

Test de température

En observant les résultats des mesures de *haze* après le test de température (figure 4.43), on remarque que, bien que les deux filtres inorganiques (eB et eB + iAD) ont échoué les premiers, ils ont tout de même résisté à un échelon de température (10°C) de plus que leur composante la plus faible, soit les couches de ZrO_2 . Ceci est très probablement dû à la présence du SiO_2 amenant une composante très compressive dans les contraintes. On remarque par la suite que le prochain échantillon à craquer est celui composé de 3 couches inorganiques déposées par évaporation (eB) et d'une couche hybride en surface, lequel échoue à 110°C. On peut en conclure que la présence d'une couche hybride (SiOCH) en surface aide grandement à la performance de l'échantillon lors de fluctuations thermiques. Les échantillons tout hybrides et MHL, quant à eux, sont demeurés indemnes tout au long du test. Des photos de ces échantillons après les tests (ce test ainsi que les autres) sont présentées à la figure 4.49.

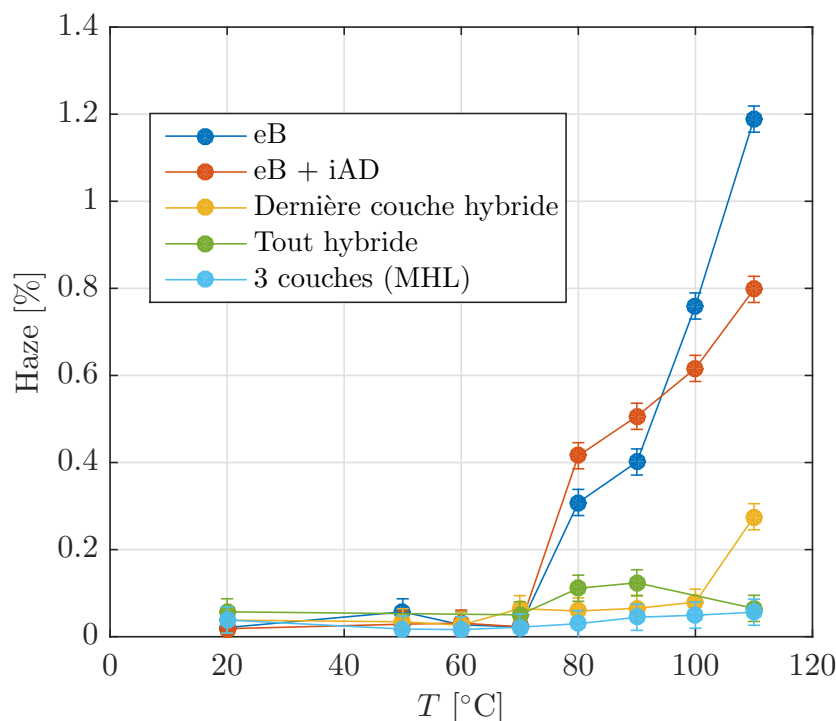


Figure 4.43 Résultats du test de température critique d'apparition des craques. Des mesures de diffusion furent prises après chaque pas de température.

Test d'humidité

Pour ce qui est des résultats du test d'humidité (figure 4.44), les empilements ont beaucoup mieux performé que les couches simples dans la mesure où aucun n'a échoué après 2h à 60°C. C'est pour cette raison que le test fut allongé jusqu'à 5 jours, seulement pour voir l'échantillon déposé par [évaporation](#) échouer dramatiquement². Après 2h supplémentaires à 80°C, les échantillons déposés par [évaporation avec assistance ionique](#) et [dernière couche hybride](#) ont également montré l'apparition de craques importantes. Finalement, les échantillons [tout hybrides](#) et [MHL](#) ont aussi réussi le test d'humidité en ne montrant aucun signe de défaillance. Des photos de ces échantillons après les tests sont présentées à la figure 4.49.

2. L'échantillon fut tellement détruit que je n'ai pas considéré le remettre dans l'environnement humide pour la prochaine étape, soit 2h à 80°C. Pour cette raison, cet échantillon est absent de la prochaine région du graphique.

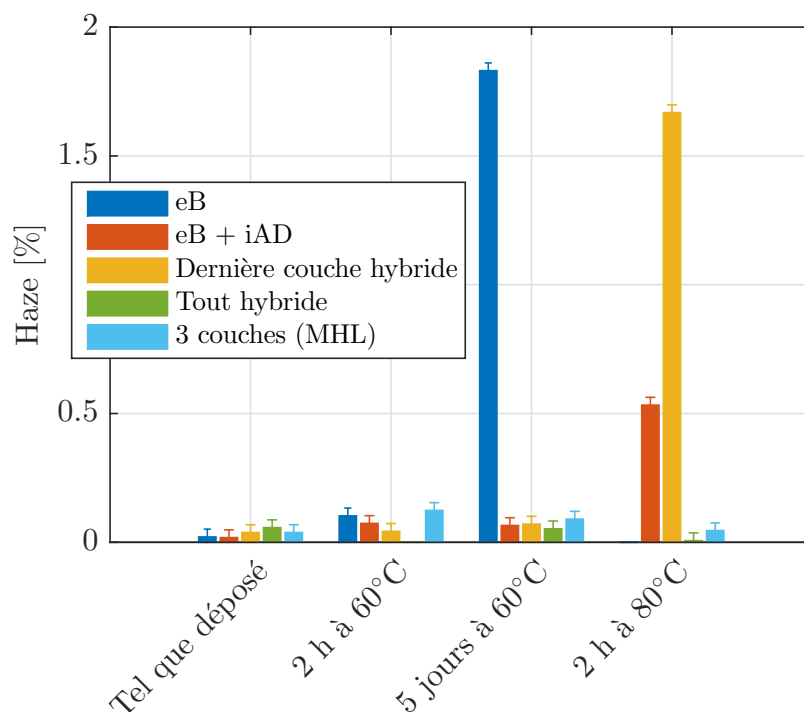


Figure 4.44 Résultats du test d'humidité. Des mesures de diffusion furent prises après chaque condition du test.

Test de la solution saline

Après avoir été à demi plongés dans une solution saline, les filtres antireflets déposés sur CR-39 ont montré une très bonne stabilité en couleur, sauf pour celui déposé par *évaporation* (figure 4.45). La valeur du ΔE présentée fut calculée à partir de spectres de transmission après avoir éliminé l'effet de la réflexion sur la face arrière, ce qui augmente la valeur du ΔE et rend la chose plus réaliste, puisque les verres commerciaux sont revêtus des deux côtés. On remarque également que ce test n'a aucunement influencé le *haze* des échantillons (figure 4.46).

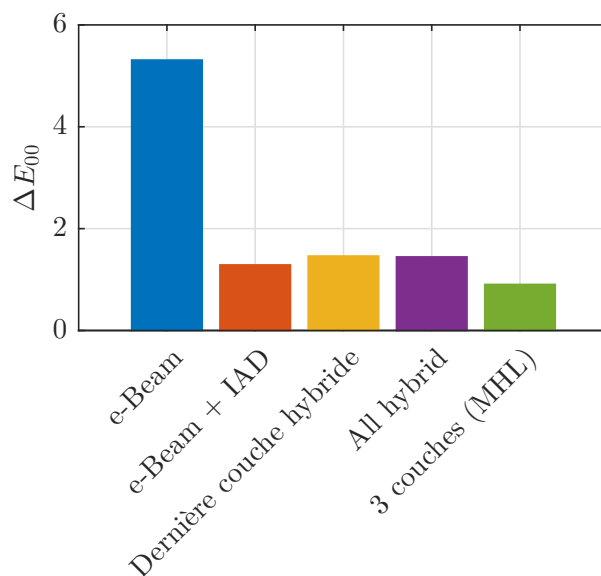


Figure 4.45 Variation colorimétrique après le test de la solution saline sur CR-39 selon le standard CIEDE2000.

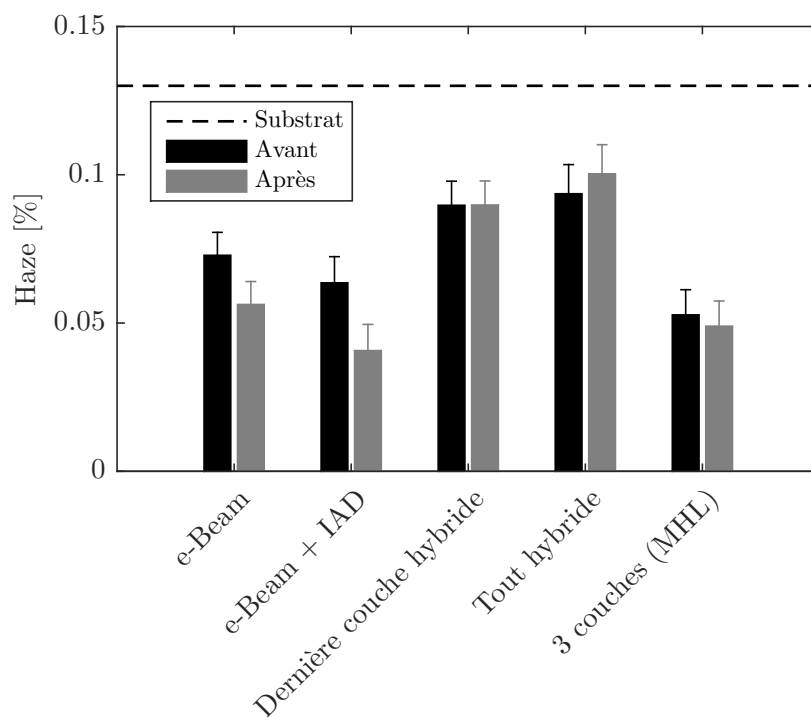


Figure 4.46 Haze avant et après le test de la solution saline sur CR-39.

Test de l'irradiation aux radiations ultraviolettes

Afin d'éliminer la contribution que le substrat de CR-39 pourrait avoir sur la transmission après vieillissement, des échantillons déposés sur verre (lames de microscopes de Thermo Scientific) furent utilisés. Cependant, à ma grande surprise, le substrat lui-même montre un changement significatif en transmission dans la plage de 380 à 550 nm (figure 4.47). Ce changement, qui aurait pu être attribué à une contamination de surface ayant apparue lors du test, reste présent après un nettoyage à l'acétone, renforçant ainsi l'hypothèse que le substrat lui-même a subi une dégradation. Malgré cela, on observe des changements spectraux (figure 4.48a) et colorimétriques (figure 4.48b) relativement faibles, indiquant que les couches minces ne sont fort probablement pas le maillon faible des échantillons.

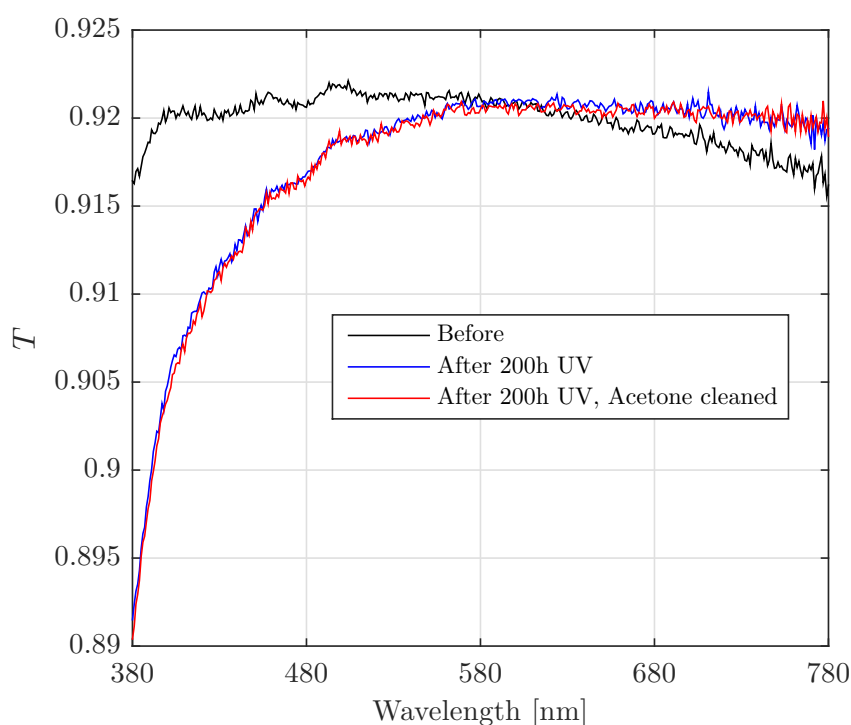
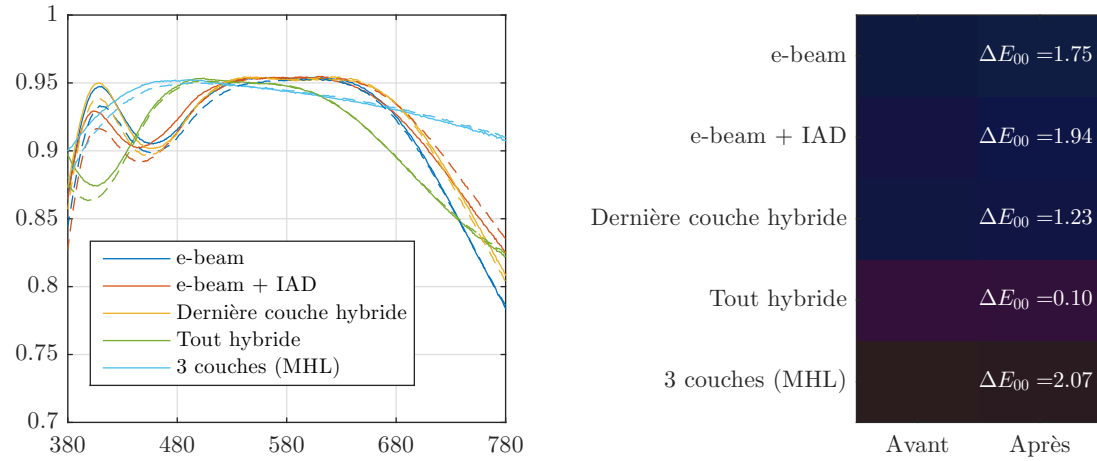


Figure 4.47 Spectres de transmission des lames de microscope avant et après UV, puis après nettoyage à l'acétone.



(a) Spectres en transmission avant et après exposition. (b) Différences colorimétriques dues à l'exposition UV.

Figure 4.48 Différences spectrales et colorimétriques causées par l'exposition aux radiations ultraviolettes.

4.3.3 Conclusions partielles

Pour conclure, les résultats des tests sur les empilements antireflets ont montré que l'utilisation des couches hybrides améliore grandement la stabilité mécanique de l'empilement lors des tests de température et d'humidité. De plus, il semble qu'ils facilitent le nettoyage des empilements ayant été plongés dans une solution saline. On peut voir des photos des échantillons après chaque test à la figure 4.49. De plus, les tests d'irradiations aux UV ne montrent pas de changements très significatifs, malgré le fait que le substrat a gagné en absorption sous 550 nm.

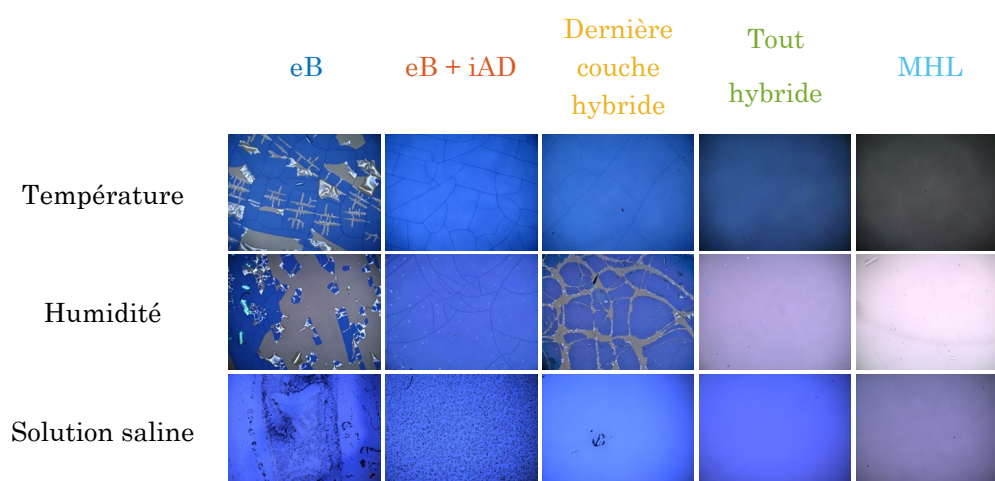


Figure 4.49 Photos des filtres antireflet sur substrat de CR-39 après les tests de température, d'humidité et de solution saline (avant rinçage). Les images ont été prises à l'aide du microscope Zeiss avec un grossissement de 5x et leur largeur correspond à 3.52 mm.

CHAPITRE 5 Uniformité des dépôts

Puisque les propriétés des revêtements déposés dépendent des conditions lors du dépôt, telles que la densité de courant ionique et la distribution spatiale du précurseur, certains problèmes d'uniformité et de répétabilité peuvent survenir. Ceux-ci peuvent être réglés en optimisant des facteurs géométriques, tels que la position de(s) entrée(s) de précurseur et la position de la source ionique. Pour ce qui est de la répétabilité d'un dépôt à l'autre, les problèmes peuvent être causés par bon nombre de facteurs, tels que l'accumulation de matériel sur les composantes du réacteur, la pression partielle des gaz et leur température, la pureté des espèces déposées, la propreté des substrats, etc. Ce chapitre portera exclusivement sur le problème de l'uniformité des échantillons lors d'un même dépôt. Il sera composé de sections portant sur l'analyse de la distribution de la densité de courant ionique dans le réacteur, de la distribution du taux de dépôt et de différentes propriétés des échantillons, ainsi que de leur comparaison.

5.1 Mesures de distribution de densité de courant ionique

Les mesures de densité de courant ioniques présentes dans cette section n'ont pas été réalisées par moi. Cependant, elles seront utiles lors des analyses subséquentes. Les mesures pour le système BOXER (Leybold Optics) ont été réalisées par Viktor Marushka et proviennent de son mémoire [45], alors que les mesures provenant d'autres systèmes ont été réalisées par les employés d'Essilor internationale. Les résultats pour le BOXER sont présentés à la figure 5.1 et ont été réalisés à 3 distances différentes ainsi qu'à plusieurs angles de la source ionique. D'autres mesures provenant d'Essilor sont présentées à la figure 5.2, où l'on observe des coefficients de largeur de distribution, m , très différentes de ceux dans nos réacteurs, ce qui indique un courant d'ions plus directionnel. Ces mesures seront utiles plus loin lors de l'analyse de la distribution du taux de dépôt et des propriétés des couches minces. Les constantes pour les modèles du BOXER et de divers systèmes de dépôt d'Essilor sont présentées à la table 5.1.

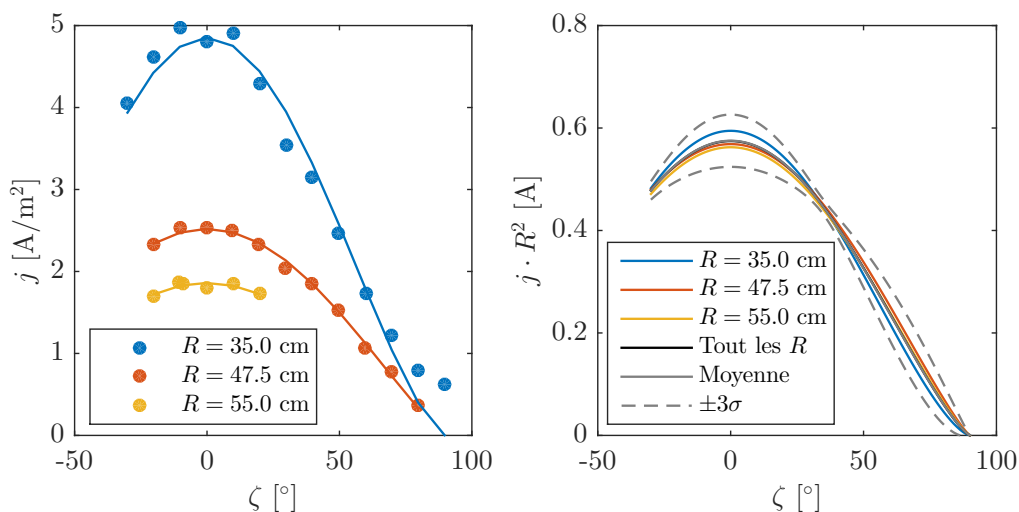


Figure 5.1 Résultat des mesures de densité de courant ionique à différentes distance de sonde, et valeurs normalisées pour ces distances.

Tableau 5.1 Constantes de régression pour les sources ioniques dans différents réacteurs et configurations.

Description	Réacteur	Location	$j_0 R^2$ [A]	m
$R = 35$ cm	BOXER	Montréal	0.5945	1.450
$R = 47.5$ cm	BOXER	Montréal	0.5686	1.176
$R = 55$ cm	BOXER	Montréal	0.5625	1.230
$R = 35, 47.5$ et 55 cm	BOXER	Montréal	0.5746	1.277
Config. 1	Syrus	Les Battants	0.2712	1.319
Config. 2	Syrus	Les Battants	0.2001	2.210
100 V	Satis	Dijon	0.4108	3.016
20 sccm	Satis	Dijon	0.4134	2.700

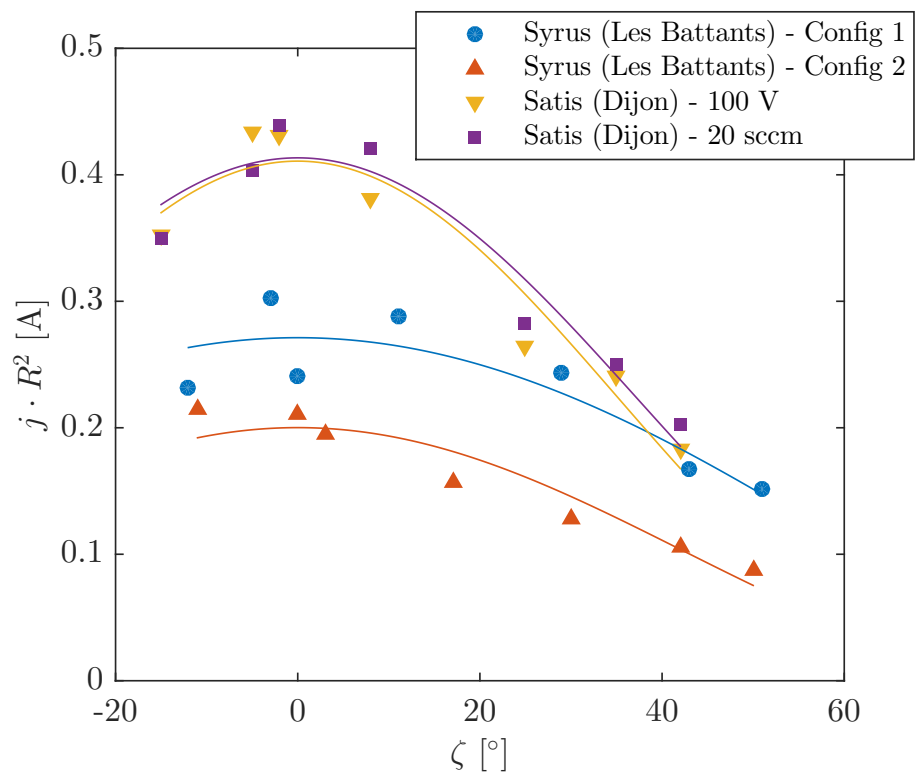


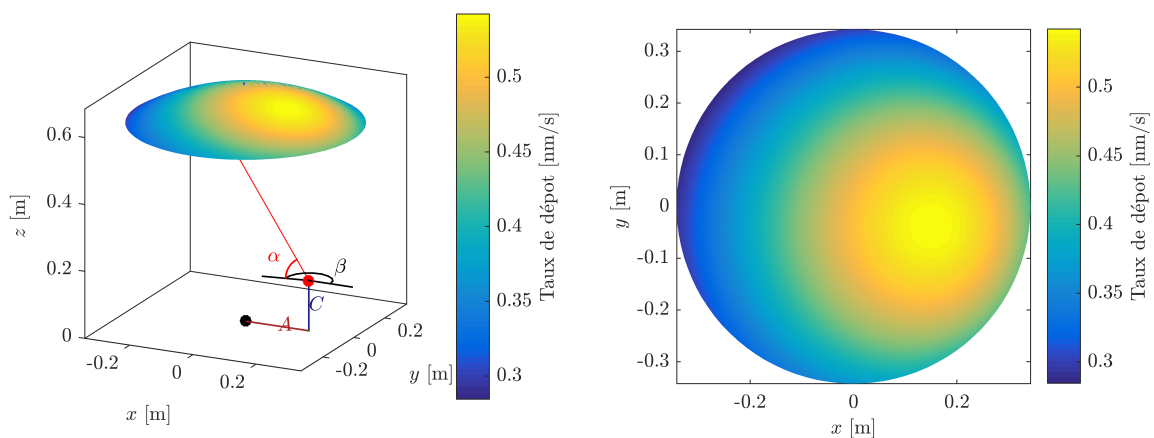
Figure 5.2 Mesures de densité de courant ionique d'Essilor et régressions faites sur ces dernières.

5.2 Distribution des propriétés des échantillons dans le réacteur

Pour modéliser la distribution du taux de dépôt (ou de l'épaisseur) dans le réacteur, le modèle en cosinus présenté précédemment (équation 5.1) sera utilisé. Afin de lui donner plus de flexibilité, deux exposants empiriques (l et n) ont été ajoutés pour mieux se conformer aux mesures. Le taux de dépôt, \dot{m} sera donc modélisé par

$$\dot{m} = \frac{A}{r^l} \cos^m \zeta \cos^n \psi, \quad (5.1)$$

où A , tout comme les exposants l , m et n , sont des constantes de régression. À l'aide de ce modèle, on arrive à représenter le taux de dépôt sur toute la calotte. Ce à quoi ressemble notre système et son taux de dépôt sont présentés à la figure 5.3. On remarque un taux de dépôt supérieur pour la région la plus proche de la source ionique. Si maintenant on compare le modèle à la distribution de la densité de courant ionique (figure 5.4), on remarque que le taux de dépôt n'est pas directement corrélé avec cette dernière. Ceci indique que le taux de dépôt ne peut être directement lié à l'intensité du bombardement ionique et donc que le modèle doit être raffiné.



(a) Schéma de la source ionique et de la calotte.

(b) Distribution du taux de dépôt à la surface de la calotte.

Figure 5.3 Schéma du système et distribution du taux de dépôt sur la calotte. Ces schémas représentent un dépôt réalisé à 3 A, 20 sccm O_2 , 7 sccm DMTS, avec l'entrée de précurseur à droite.

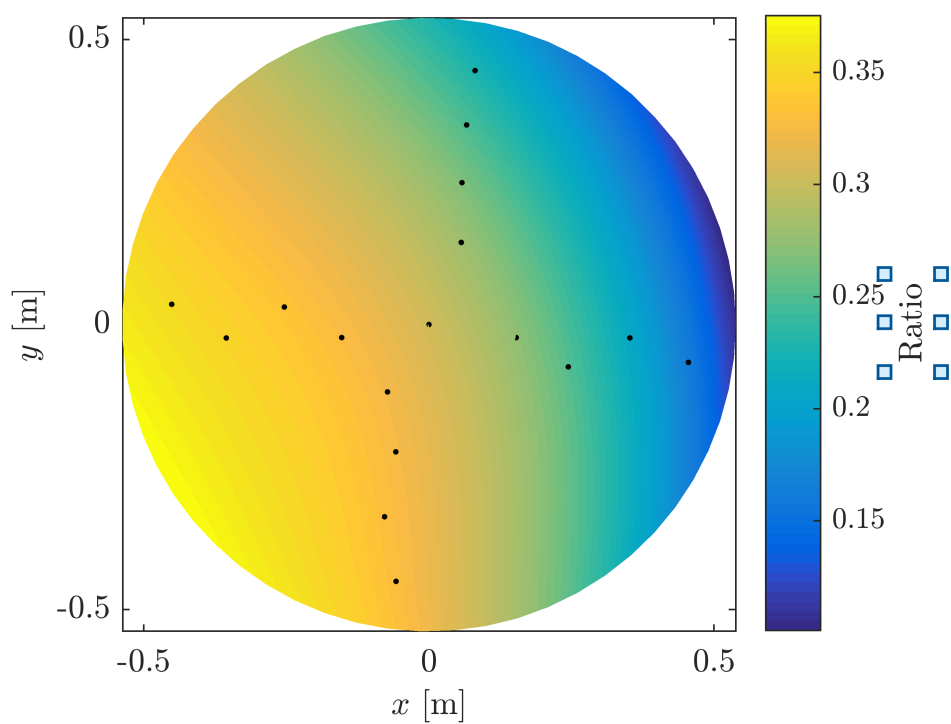


Figure 5.4 Ratio du taux de dépôt mesuré par l'intensité du bombardement ionique $[\text{nm/s} \cdot \text{m}^2/\text{A}]$. Les points noirs représentent les endroits ayant été mesurés, le reste de la surface étant le résultat de la régression.

5.3 Propriétés en fonction de la densité de courant ionique

Afin de faciliter l'observation de tendances, diverses propriétés ont été graphées en fonction de la densité de courant ionique reçue prédite par le modèle. On observe ici que le taux de dépôt semble être intimement lié à la densité de courant ionique (figure (figure 5.5)), bien qu'une forte discontinuité apparaisse lorsque l'on change l'entrée du précurseur de la droite (au dessus de la source) à la gauche (loin de la source). On peut former l'hypothèse que cette discontinuité est causée par une moins bonne uniformité de la concentration de précurseur dans la région de la calotte lorsque l'entrée de précurseur est loin de la source, mais cela ne reste que de la spéculation. Il faudrait faire des simulations de fluidiques des gaz en régime transitoire et/ou visqueux afin de confirmer l'hypothèse.

z

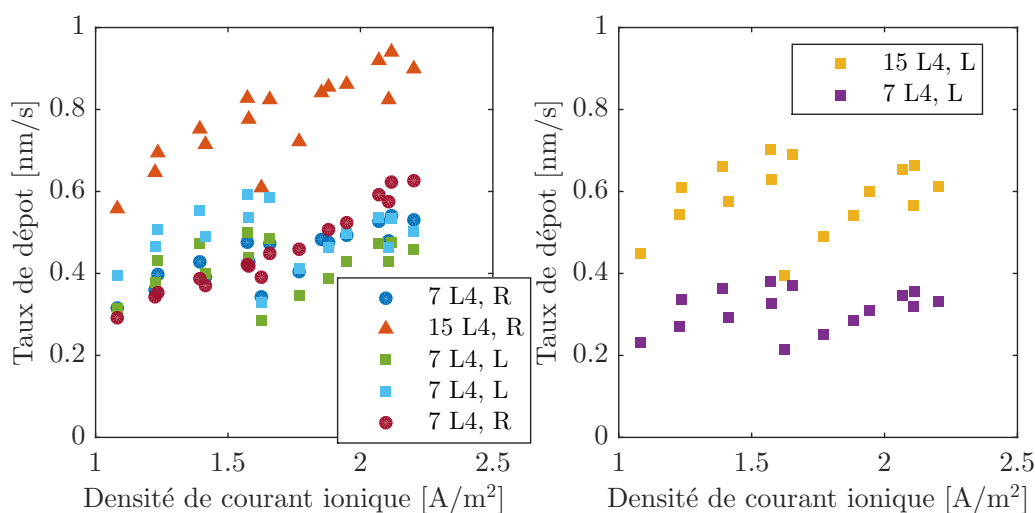


Figure 5.5 Taux de dépôt en fonction de la densité de courant ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).

Étrangement, cette discontinuité n'est pas observée lorsque l'on observe l'indice de réfraction (figure 5.6), lequel semble très clairement indiquer une tendance à la hausse, plus l'échantillon est bombardé. Ceci peut être attribué à un effet de densification des couches causé par le bombardement ionique. Par contre, la tendance des échantillons déposés avec le Meissner à 7 sccm de L4 défie toutes les autres tendances pour des raisons restant inexplicées jusqu'à maintenant.

Si on regarde maintenant le comportement de l'aire de certains pics dans les infrarouges, on remarque que l'aire du pic de SiO_2 (figure 5.7), qui correspond à la partie inorganique des

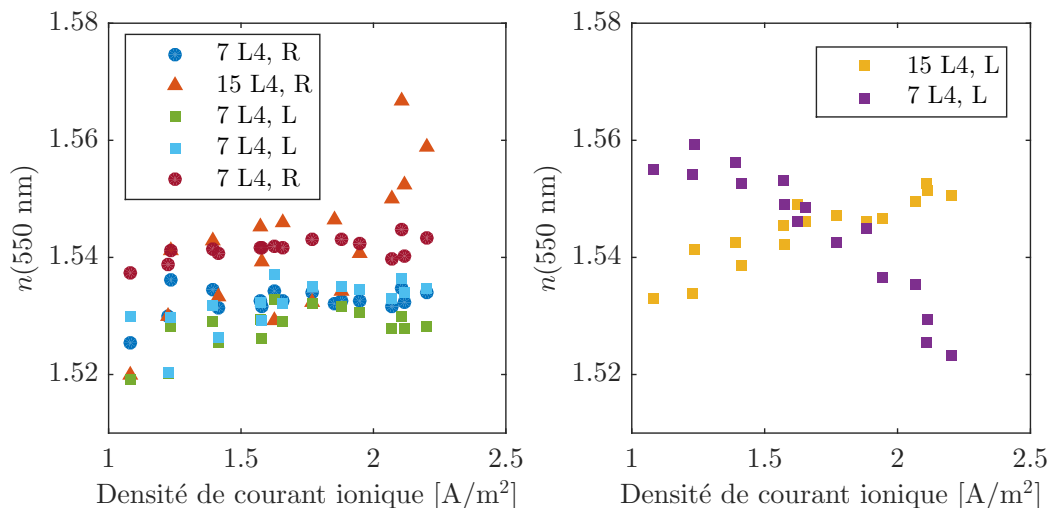


Figure 5.6 Indice de réfraction à 550 nm en fonction de l'intensité de courant ionique reçue, sans (gauche) et avec Meissner (droite).

couches et peut être reliée à la densité du réseau de Si-O, augmente avec la densité de courant ionique et diminue lorsque l'on augmente le débit de précurseur. Pendant ce temps, l'aire du pic de SiCH_3 (figure 5.8) se voit diminuer, confirmant que plus de bombardement rend les couches moins organiques en éliminant des groupes méthyle de leur structure. Sans surprise, on observe une augmentation de l'aire du pic d'eau (figure 5.9) plus le bombardement augmente et moins il y a de précurseurs, puisqu'on se trouve à déposer un matériau de plus en plus inorganique et donc, dans ce cas-ci, hydrophile.

Cette partie de mon mémoire étant plus un sous-projet pourrait être sujet d'un nouveau projet visant la compréhension plus détaillée des étapes se déroulant lors des dépôts. Une meilleure connaissance de la distribution du précurseur dans la chambre lors du procédé serait probablement le point clé de cette nouvelle étude et aurait le potentiel d'améliorer grandement la prédiction de l'uniformité et des propriétés des matériaux déposés. Pour ce faire, des simulations de flux gazeux en régimes non-moléculaires seront probablement nécessaires.

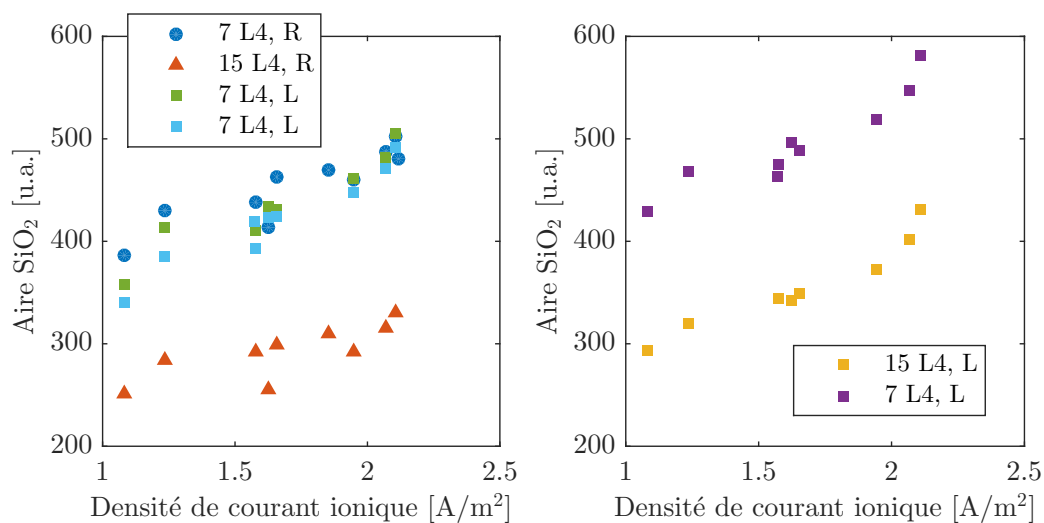


Figure 5.7 Aire des pics de SiO₂ en fonction de l'intensité de courant ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).

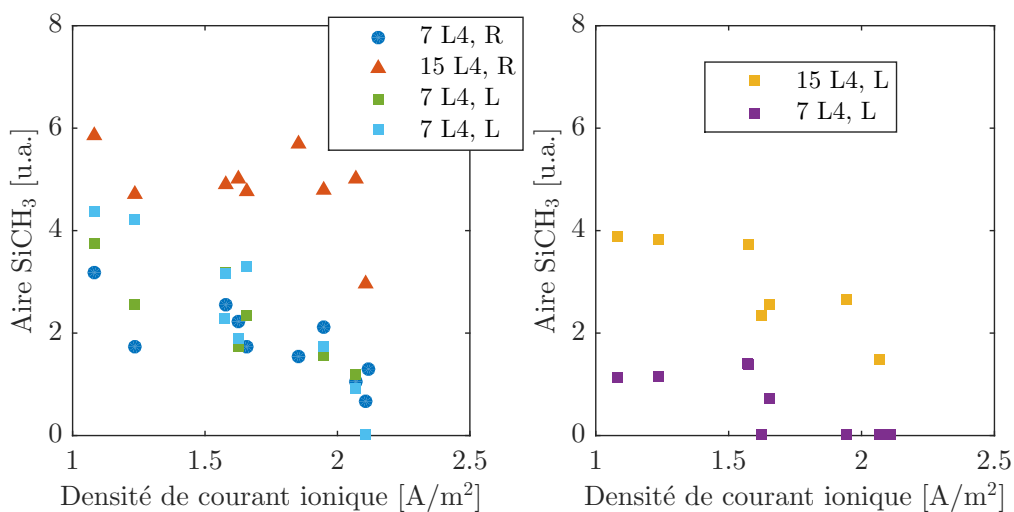


Figure 5.8 Aire des pics de SiCH₃ en fonction de l'intensité du bombardement ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).

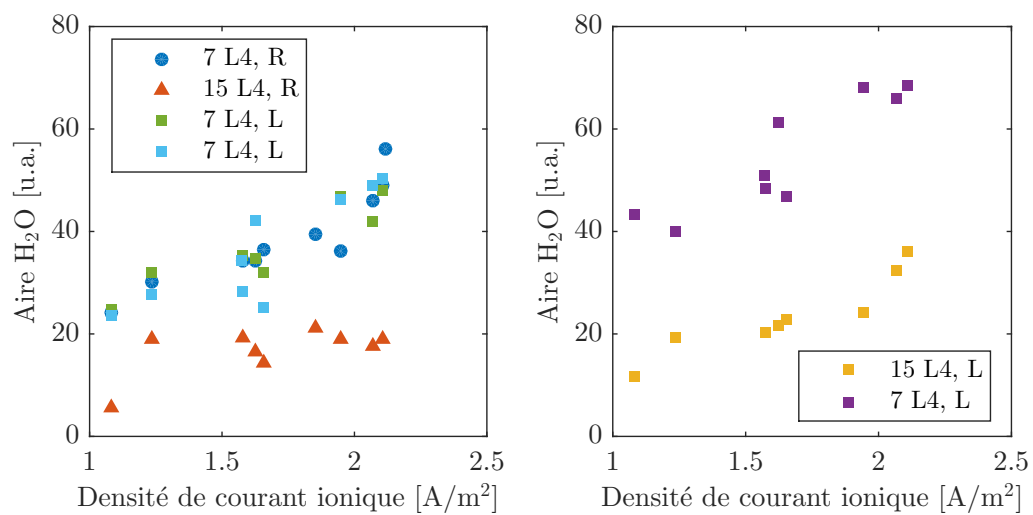


Figure 5.9 Aire du pic d'eau en fonction de l'intensité du bombardement ionique, sans (gauche) et avec Meissner (droite).

CHAPITRE 6 Discussion générale, conclusions et perspectives

6.1 Synthèse des résultats et discussion générale

Durant ce projet de maîtrise portant sur la stabilité environnementale de revêtements optiques déposés sur substrats de polymère, plus précisément pour des applications ophtalmiques, différents matériaux ont été investigués. Dans un premier temps, le substrat de CR-39 fut étudié. Les différents tests ont révélé une faiblesse aux radiations ultraviolettes, lesquelles ont causé une déformation non négligeable de la lentille, causant l'apparition d'une courbure concave prononcée du côté irradié. Une différence mesurable dans le spectre de transmission s'en est suivie, laquelle fut causée par une diminution de l'absorption dans les proches UV. Ce changement spectral est moins marqué lorsqu'un vernis est présent, cependant la courbure augmente. De plus, le vernis montre une faiblesse marquée aux environnements chauds et humides, lesquels causent l'apparition de craques profondes. Ces dernières ont pu être évitées par l'application d'un revêtement suffisamment rigide.

Ensuite, des matériaux inorganiques standards ont été évaporés et testés sous diverses conditions, soit sous environnement chaud, humide, mouillé ou irradiation ultraviolette. Les résultats avec ces matériaux ont servi à des fins comparatives à évaluer la performance de couches minces hybrides à base de précurseur organosilicé et de mélanges de ce dernier avec d'autres matériaux évaporés. Les matériaux testés furent à base de silice, de dioxyde de titane, de dioxyde de zirconium ou de difluorure de magnésium. Les tests sur ces matériaux ont révélé que le SiO_2 inorganique et hybride (SiOCH) performaient beaucoup mieux en température que les matériaux à base de ZrO_2 , lesquels voyaient leur performance améliorée par l'approche hybride. C'est lors des tests d'humidité chaude qu'il a été facile de trancher, puisque tous les échantillons inorganiques ont craqué, alors que les hybrides (sauf exception) ont passé le test haut la main. Pour ce qui est des tests de la solution saline et de l'irradiation aux UV, peu de variations ont été observées.

Une fois qu'une bonne population de ces matériaux fut testée, des filtres antireflets furent déposés en choisissant les conditions de dépôt donnant les meilleures performances optiques au filtre, et dont les matériaux sont les plus susceptibles de passer les tests environnementaux.

Ces tests ont démontré l'avantage de l'utilisation des couches hybrides par rapport aux

couches inorganiques, principalement pour leur meilleure performance dans les tests de recuit et d'humidité. De plus, leur composition chimique les rend hydrophobes, contrairement à leurs homologues inorganiques. Ceci rend le nettoyage plus aisé et contribue à minimiser le changement de couleur suite à l'immersion dans une solution saline.

6.2 Perspectives

Les résultats présentés lors de ces tests nous amènent à la conclusion que les matériaux hybrides offrent une solution aux problèmes de durabilité des revêtements antireflets sur substrats de plastiques. Cependant, il est essentiel de mieux comprendre le procédé du dépôt afin d'en optimiser l'uniformité et ainsi faciliter la transition du laboratoire vers l'usine de production. Tel que montré à la section 5, le taux de dépôt repose fortement sur plusieurs facteurs, tels que la densité du courant d'ions ainsi que la distribution du précurseur dans la chambre. Les travaux commencés lors de mon projet ont maintenant été transférés à notre partenaire industriel, lequel continue le projet et adapte les ressources logicielles ayant été créées pour des fins de caractérisation et d'optimisation de l'uniformité du taux de dépôt et des propriétés des couches minces. Il est donc très probable que des lentilles ophtalmiques utilisant des empilements tout hybride fassent leur apparition sur le marché d'ici quelques années.

De plus, certaines inconsistances entre la performance des revêtements lors des divers tests environnementaux exécutés chez notre partenaire et une utilisation normale semble indiquer le besoin d'améliorer la caractérisation de la durabilité des échantillons. Il se peut que certains de ces tests aient une certaine synergie influençant grandement leur impact. Il serait donc pertinent de développer des outils automatisés procédant aux divers tests et permettant de procéder à des cycles en alternance entre ces derniers. Certains appareils sur le marché permettent déjà de tester l'influence des UV et de l'humidité, mais sont relativement coûteux¹. L'idéal ici serait de concevoir un dispositif pouvant soumettre une population d'échantillons à des variations thermiques et hygroscopiques, de l'irradiation solaire ainsi que de les exposer à divers liquides, tels que de l'eau salée et des corps gras. Idéalement ce même dispositif inclurait une étape de caractérisation automatisée des propriétés ciblées, telles que la diffusion et la réflexion des échantillons, accélérant ainsi grandement la vitesse des tests, la quantité et la qualité des données produites.

1. <http://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv/>

RÉFÉRENCES

- [1] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 06, pp. 1564–1583, 1992.
- [2] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation Advances in understanding and refinements to methodology,” *Materials Research Society*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [3] N. Tadokoro, K. Jaisupap, A. Sukbumperng, S. Pannakarn, S. Khraikratoke, P. Jamnongpian, and N. Iwata, “Investigation of shrinkage and cracking of ophthalmic lens coating by a cycle test of UV radiation and high humidity,” *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4169–4173, apr 2012.
- [4] O. Darrigol, *A history of optics : from Greek antiquity to the nineteenth century*. Oxford University Press, 2012.
- [5] H. A. Macleod, *Thin-film Optical Filters*. Boca Raton, FL : CRC Press/Taylor & Francis, 4 ed., 2010.
- [6] D. M. Mattox and V. H. Mattox, *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*. Albuquerque, New Mexico : Society of Vacuum Coaters, 2007.
- [7] L. Rayleigh, “On the Propagation of Waves through a Stratified Medium, with Special Reference to the Question of Reflection,” *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 86, pp. 207–226, feb 1912.
- [8] F. Abelès, “La théorie générale des couches minces,” *Journal de Physique et le Radium*, vol. 11, pp. 307–309, 1950.
- [9] J. Strong, “On a Method of Decreasing the Reflection from Nonmetallic Substances,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 26, pp. 73–74, jan 1936.
- [10] J. L. Brueni, *More Than Meets The Eye : The Stories Behind the Development of Plastic Lenses*. Pittsburgh, Pennsylvania : PPG, 1997.
- [11] D. Meslin, *Matériaux et Traitements*. Paris, France : Essilor Academy Europe, 2010.
- [12] L. Martinu and J. E. Klemberg-Sapieha, “Optical Coatings on Plastics,” in *Optical Interference Coatings*, pp. 359–391, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

- [13] M. Mildebrath and K. Klemm, "Ophthalmic optical coatings - the real world can be more aggressive than you think," in *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, vol. 6403, pp. W-1 to W-8, 2006.
- [14] S. Reuter, K. Niemi, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Döbele, "Generation of atomic oxygen in the effluent of an atmospheric pressure plasma jet," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 18, p. 015006, feb 2009.
- [15] U. Schulz and N. Kaiser, "Vacuum coating of plastic optics," *Progress in Surface Science*, vol. 81, pp. 387-401, jan 2006.
- [16] A. Bergeron, "Structure of the interfacial region between polycarbonate and plasma-deposited SiN_{1.3} and SiO₂ optical coatings studied by ellipsometry," *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 16, p. 3227, nov 1998.
- [17] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films : Fourier transform infrared spectroscopy characterization," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 10, pp. 6697-6707, 2003.
- [18] A. Grill, S. M. Gates, T. E. Ryan, S. V. Nguyen, and D. Priyadarshini, "Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects—State of the art," *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 011306, mar 2014.
- [19] O. Zabeida, R. Vernhes, T. Poirié, S. Chiarotto, K. Scherer, T. Schmitt, V. Marushka, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Hybrid Organic-Inorganic Optical Films Deposited by Ion Beam Assisted CVD," in *Optical Interference Coatings*, no. June, (Washington, D.C.), p. ThA.4, OSA, 2013.
- [20] O. Zabeida, T. Schmitt, J. Sapieha, L. Martinu, and K. Scherer, "Article having optimised thermomechanical properties, comprising a layer of titano-organic nature," *Patent application WO2015166144*, 2015.
- [21] L. Martinu, J. Sapieha, O. Zabeida, S. Chiarotto, and K. Scherer, "Article coated with an interference coating having properties that are stable over time," *Patent application WO2013098531*, 2014.
- [22] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, "Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 5, pp. 614-616, 1998.
- [23] E. Çetinörgü, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Mechanical and thermoelastic characteristics of optical thin films deposited by dual ion beam sputtering," *Applied Optics*, vol. 48, p. 4536, aug 2009.

- [24] C.-C. Lee, C.-L. Tien, W.-S. Sheu, and C.-C. Jaing, "An apparatus for the measurement of internal stress and thermal expansion coefficient of metal oxide films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, p. 2128, feb 2001.
- [25] R. Thielsch, A. Gatto, and N. Kaiser, "Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region," *Applied Optics*, vol. 41, p. 3211, jun 2002.
- [26] T.-C. Chen, C.-J. Chu, C.-H. Ho, C.-C. Wu, and C.-C. Lee, "Determination of stress-optical and thermal-optical coefficients of Nb[sub 2]O[sub 5] thin film material," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 4, p. 043513, 2007.
- [27] T. Chudoba, N. Schwarzer, and F. Richter, "Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter," *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, pp. 9–17, may 2000.
- [28] L. Martinu, O. Zabeida, and J. Klemberg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, ch. 9, pp. 532–553, Montréal, Canada : Elsevier Ltd., 3 ed., 2010.
- [29] J. E. Klemberg-Sapieha, J. Oberste-Berghaus, L. Martinu, R. Blacker, I. Stevenson, G. Sadkhin, D. Morton, S. McEldowney, R. Klinger, P. J. Martin, N. Court, S. Dligatch, M. Gross, and R. P. Netterfield, "Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques : a comparative study," *Applied Optics*, vol. 43, p. 2670, may 2004.
- [30] H. K. Pulker, "Characterization of optical thin films.," *Applied optics*, vol. 18, no. 12, pp. 1969–1977, 1979.
- [31] W. Zuo, D. Feng, A. Song, H. Gong, and S. Zhu, "Effects of organic-inorganic hybrid coating on the color stability of denture base resins," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, pp. 1–6, 2015.
- [32] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films Second Edition*. Elsevier Science, 2001.
- [33] P. G. De Gennes, "Wetting : Statics and dynamics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, no. 3, pp. 827–863, 1985.
- [34] J. F. Padday, a. R. Pitt, and R. M. Pashley, "Menisci at a free liquid surface : surface tension from the maximum pull on a rod," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 71, p. 1919, 1975.
- [35] H. Fox and W. Zisman, "The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene," *Journal of Colloid Science*, vol. 5, no. 6, pp. 514–531, 1950.
- [36] J. A. Howarter and J. P. Youngblood, "Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coatings," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, no. 6, pp. 455–466, 2008.

- [37] N. P. Murphy and R. H. Petrmichl, “Hyghly durable hydrophobic coatings and methods,” *US006743516B2*, 2004.
- [38] Peter M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Elsevier, 3 ed., 2010.
- [39] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2nd ed., 2010.
- [40] B. N. Taylor, “The International System of Units,” *Nist Special Publication 330 2008 Edition*, 2008.
- [41] R. R. Willey, *Practical Design and Production of Optical Thin Films*. New York, NY : Marcel Dekker, Inc., 2 ed., 2002.
- [42] A. Anders, “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, 2010.
- [43] J. Mayer, M. Nastasi, and A. Misra, “Ion Beam Assisted Deposition,” in *Materials Processing Handbook*, pp. 10–1–10–24, CRC Press, mar 2007.
- [44] H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology : Principles, Deposition, Film Modification, and Synthesis*. Materials science and process technology series, Westwood, New Jersey, USA : Noyes Publications, 1989.
- [45] V. Marushka, *Contrôle des propriétés des couches optiques par bombardement ionique*. PhD thesis, École Polytechnique de Montréal, 2014.
- [46] H. R. Kaufman, R. S. Robinson, and R. I. Seddon, “End-Hall ion source,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 5, no. 4, pp. 2081–2084, 1987.
- [47] V. Marushka, O. Zabeida, and L. Martinu, “Distribution of ion current density on a rotating spherical cap substrate during ion-assisted deposition,” *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 32, no. 6, 2014.
- [48] E. H. Hirsch, “Stress in porous thin films through absorption of polar molecules (and relevance to optical coatings),” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 13, pp. 2081–2094, nov 1980.
- [49] E. H. Hirsch, “On the origin of adsorption stress in thin porous films,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 15, pp. 1991–2002, oct 1982.
- [50] A. Khayrat and S. Durrani, “The effect of UV exposure on the track and bulk etching rates in different CR-39 plastics,” *Radiation Measurements*, vol. 25, no. 1-4, pp. 163–164, 1995.

- [51] G. Imbert, D. Vo-Than, C. Trouiller, and F. Lorut, "Modelization of structural changes in ultra low k materials during ultraviolet cure," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 22, p. 224110, 2013.
- [52] K. Tse, F. Ng, and K. Yu, "Photo-degradation of PADC by UV radiation at various wavelengths," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 10, pp. 2380–2388, 2006.
- [53] American Society for Testing and Materials, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances : Direct Normal and Hemispherical on 37 degree Tilted Surface," tech. rep., ASTM G173, 2013.
- [54] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill Professional, 15 ed., 1998.
- [55] R. Walsh, "Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications," *Accounts of Chemical Research*, vol. 14, pp. 246–252, aug 1981.
- [56] B. D. Darwent, "Bond Dissociation Energies in Simple Molecules," *National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards*, pp. 1–58, 1970.
- [57] D.-G. Wang, W. Norwood, M. Alaei, J. D. Byer, and S. Brimble, "Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment.," *Chemosphere*, vol. 93, pp. 711–25, oct 2013.
- [58] O. Zabeida, "Low Index Hybrid Films obtained by Ion Beam Assisted Chemical Vapor Deposition," tech. rep., École Polytechnique de Montréal, Montreal, Canada, 2014.
- [59] H. R. Kaufman, *Applications of Broad-Beam Ion Sources : An introduction*. Fort Collins, Colorado, USA : Kaufman & Robinson, Inc., 2011.
- [60] International Organization for Standardization, "Optics and photonics - Optical Coatings - Part 3 : Environmental durability," tech. rep., ISO 9211-3, Geneva, ISO 9211-3, 2008.
- [61] Department of Defense, "Environmental Engineering Considerations and Laboratory Tests," Tech. Rep. October, Mil-Std-810G, 2008.
- [62] J. A. Woollam Co. Inc, *Complete EASE Data Analysis Manual*. 4.63 ed., 2011.
- [63] T. Tiwald, "Determining the effects of backsurface reflections for IR-VASE data," *J. A. Woollam Co., Inc.*, pp. 1–8, 2008.
- [64] T. Smith and J. Guild, "The C.I.E. colorimetric standards and their use," *Transactions of the Optical Society*, vol. 33, pp. 73–134, jan 1931.
- [65] G. Sharma, "Color fundamentals for digital imaging," in *Digital Color Imaging Handbook*, Electrical Engineering & Applied Signal Processing Series, pp. 2–98, CRC Press, dec 2002.

- [66] S. Larouche and L. Martinu, “OpenFilters : open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters.,” *Applied Optics*, vol. 47, no. 13, pp. C219–C230, 2008.
- [67] G. Sharma, W. Wu, and E. N. Dalal, “The CIEDE2000 color-difference formula : Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations,” *Color Research & Application*, vol. 30, pp. 21–30, feb 2005.
- [68] J. Ye, S. Shimizu, S. Sato, N. Kojima, and J. Noro, “Bidirectional thermal expansion measurement for evaluating Poisson’s ratio of thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 3, pp. 87–90, 2006.
- [69] Y.-T. Cheng and C.-M. Cheng (Zheng Zhemin), “Scaling relationships in conical indentation of elastic-perfectly plastic solids,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 36, no. 8, pp. 1231–1243, 1999.
- [70] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, “Scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work hardening,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 3, pp. 1284–1291, 1998.
- [71] International Organization for Standardization, “Matériaux métalliques - Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux,” ISO ISO 14577-4, ISO 14577-4, 2007.
- [72] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis : The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. Physics - chemistry - engineering, University Science Books, 2 ed., 1997.
- [73] J. Schmitt, J. Sapieha, and L. Arurault, “Synthèse et caractérisation mécanique de revêtements pour application optique,” tech. rep., FCSEL, Montreal, Canada, 2014.
- [74] G. G. Stoney, “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 82, pp. 172–175, may 1909.

ANNEXE A Différence entre les filtres designés et déposés.

Tableau A.1 Différences entre les filtres designés et déposés.

Filtre	Matériau	Design		Mesures		Différence	
		n (550 nm)	Épaisseur [nm]	n (550 nm)	Épaisseur [nm]	n (550 nm)	Épaisseur
#1 - eB inorganique	eB ZrO2	1.975	124	1.9271	142	-2.4%	14.5%
	eB SiO2	1.472	140	1.5048	144.73	2.2%	3.4%
	eB ZrO2	1.975	90	1.9271	97.84	-2.4%	8.7%
	eB SiO2	1.472	76	1.5048	81.49	2.2%	7.2%
#2 - eB + iAD inorganique	eB ZrO2 + iAD	1.8	136	1.83431	132.18	1.9%	-2.8%
	eB SiO2 + iAD	1.457	144	1.46137	159	0.3%	10.4%
	eB ZrO2 + iAD	1.8	73	1.83431	68.08	1.9%	-6.7%
	eB SiO2 + iAD	1.457	89	1.46137	98.63	0.3%	10.8%
#3 - Dernière couche hybride	eB ZrO2	1.975	124	1.8719	145.89	-5.2%	17.7%
	eB SiO2	1.472	140	1.47236	148.32	0.0%	5.9%
	eB ZrO2	1.975	89	1.8719	99.27	-5.2%	11.5%
	h-SiO2	1.478	76	1.47236	77	-0.4%	1.3%
#4 - Tout hybride	h-ZrO2	1.79	140	1.80734	142.74	1.0%	2.0%
	h-SiO2	1.478	130	1.52552	151.71	3.2%	16.7%
	h-ZrO2	1.79	72	1.80734	68.65	1.0%	-4.7%
	h-SiO2	1.478	89	1.52552	94.1	3.2%	5.7%
#5 - 3 couches (MHL)	h-ZrO2	1.657	75	1.71985	75.7	3.8%	0.9%
	eB ZrO2	1.975	81	1.98183	81.57	0.3%	0.7%
	h-SiO2	1.478	90	1.5484	76.54	4.8%	-15.0%